



Library

505.
D3
Serier
11. 221

DET KONGELIGE DANSKE

VIDENSKABERNES SELSKABS SKRIFTER

SYVENDE RÆKKE

NATURVIDENSKABELIG OG MATHEMATISK AFDELING

ANDET BIND



KOBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1906

INDHOLD

	Side
Forlegnelse over Selskabets Medlemmer August 1906	V
1. Warming, Eng.: Bidrag til Vadernes, Sandenes og Marskens Naturhistorie. Under Medarbejde af Dr. C. Wesenberg-Lund, Cand. polyt. E. Østrup og fl. Avec un résumé en français	1— 56
2. Nielsen, Niels: Recherches sur une classe de fonctions méromorphes	57—101
3. Brønsted, J. N.: Om Ændringen i fri Energi ved kemiske Processer	103—137
4. Jørgensen, Gunner: Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und als Ammoniumphosphomolybdat	139—238
5. Nielsen, Niels: Recherches sur les fonctions sphériques	239—296
6. Brønsted, J. N.: Affinitetsstudier II	297—365

FORTEGNELSE

OVER

DET KONGELIGE DANSKE VIDENSKABERNES SELSKABS MEDLEMMER

August 1906

Protektor:
Hans Majestæt Kongen.

Præsident:
H. P. J. Jul. Thomsen.

Formand for den hist.-filos. Klasse: *L. F. A. Wimmer.*
Formand for den naturv.-math. Klasse: *S. M. Jørgensen.*

Sekretær: *H. G. Zeuthen.*
Redaktør: *J. L. Heiberg.*
Kasserer: *W. L. Johannsen.*

Kasse-Kommissionen.
P. E. Holm. T. N. Thiele. J. P. Gram. H. Hoffding.

Revisorer.
P. C. Jul. Petersen. O. T. Christensen.

Ordbogs-Kommissionen.
Vilh. L. P. Thomsen. L. F. A. Wimmer.

Kommissionen for Udgivelsen af et dansk Diplomatarium og
Regesta diplomatica.
P. E. Holm. H. F. Rørdam. Joh. C. H. R. Steenstrup.

Udvalg for den internationale Katalog over naturvidenskabelige Arbejder.
H. G. Zeuthen. S. M. Jørgensen. C. Christensen.
Fr. V. A. Meinert. Chr. Bohr. L. Kolderup Rosenvinge.

Medlemmer af det staaende Udvalg for den internationale Association af Akademier.
H. G. Zeuthen. J. L. Heiberg.

Indenlandske Medlemmer.

- Thomsen, Hans Peter Jürgen Julius*, Dr. med. & phil., Gehejme-Konferensraad, fh. Professor i Kemi ved Københavns Universitet og Direktør for den polytekniske Lærestalt, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringstegn, Selskabets Præsident.
- Mehren, August Michael Ferdinand van*, Dr. phil., fh. Professor i semitisk-orientalsk Filologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den russiske St. Stanislausorden, Ridder af Nordstjernen.
- Holm, Peter Edvard*, Dr. phil., fh. Professor i Historie ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af St. Olafsordenen.
- Rørdam, Holger Frederik*, Dr. phil., Sognepræst i Lyngby, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.
- Zeuthen, Hieronymus Georg*, Dr. phil. & math., Professor i Mathematik ved Københavns Universitet og den polytekniske Lærestalt, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af Nordstjernen, Selskabets Sekretær.
- Jørgensen, Sofus Mads*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Københavns Universitet og den polytekniske Lærestalt, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Formand i Selskabets naturvidenskabelig-mathematiske Klasse.
- Christiansen, Christian*, Professor i Fysik ved Københavns Universitet og den polytekniske Lærestalt, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.
- Fausboll, Michael Viggo*, Dr. phil., fh. Professor i indisk-orientalsk Filologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand.
- Krabbe, Harald*, Dr. med., fh. Professor i Anatomi ved den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af St. Olafsordenen.

- Thomsen, Vilhelm Ludvig Peter*, Dr. phil., Professor i sammenlignende Sprogvidenskab ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld.
- Wimmer, Ludvig Frands Adalbert*, Dr. phil., Professor i de nordiske Sprog ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld, Formand i Selskabets historisk-filosofiske Klasse.
- Topsøe, Haldor Frederik Axel*, Dr. phil., Direktør for Arbejds- og Fabriktilsynet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Fortjenstmedaillen i Guld.
- Warming, Johannes Eugenius Bülow*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af den brasilianske Roseorden.
- Petersen, Peter Christian Julius*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.
- Thiele, Thorvald Nikolai*, Dr. phil., Professor i Astronomi ved Københavns Universitet.
- Meinert, Frederik Vilhelm August*, Dr. phil., 1ste Inspektør ved Universitetets zoologiske Museum, Ridder af Danebrog.
- Goos, August Herman Ferdinand Carl*, Dr. jur., Gehejme-Etatsraad, extraord. Assessor i Højesteret, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringstegn, Storkors af den belgiske Leopoldsorden, Kommandør af den russiske St. Annaorden, Nordstjernen og den italienske Kroneorden.
- Rostrup, Frederik Georg Emil*, Dr. phil., Professor i Plantepathologi ved den Kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af Vasaordenen.
- Steenstrup, Johannes Christopher Hagemann Reinhardt*, Dr. jur. & phil., Professor Rostgardianus i nordisk Historie og Antikviteter ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af Nordstjernen, Ridder af Æreslegionen.
- Gertz, Martin Clarentius*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den italienske Kroneorden.
- Nellemann, Johannes Magnus Valdemar*, Dr. juris., kgl. Direktør i Nationalbanken, extraord. Assessor i Højesteret, Direktør ved det Classenske Fideikommis, Ridder af Elefantordenen, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestæternes Guldbryllups-Erindringstegn, Storkors af Nordstjernen og den belgiske Leopoldsorden.

Heiberg, Johan Ludvig, Dr. phil. & art., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet, Selskabets Redaktør.

Høffding, Harald, Dr. phil. & jur., Professor i Filosofi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Kroman, Kristian Frederik Vilhelm, Dr. phil., Professor i Filosofi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Müller, Peter Erasmus, Dr. phil., Kammerherre, Hofjægermester, Overførster for anden Inspektion, Overiaspektor for Sorø Akademis Skove, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, dekoreret med Majestaternes Guldbryllups-Erindringstegn, Kommandør af St. Olafsordenen og af den russiske St. Annaorden, af den spanske Carl III's Orden og den græske Frelserorden.

Bohr, Christian Harald Lauritz Peter Emil, Dr. med., Professor i Fysiologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand.

Gram, Jørgen Pedersen, Dr. phil., Direktør ved Forsikringsselskaberne «Skjold» og «Hafnia» i København, Ridder af St. Olafsordenen.

Paulsen, Adam Frederik Wivet, Direktør for det danske meteorologiske Institut, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af Nordstjernen.

Valentiner, Herman, Dr. phil., Direktør for Forsikringsselskabet «Dan» i København.

Erslev, Kristian Sofus August, Dr. phil., Professor i Historie ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Fridericia, Julius Albert, Dr. phil., Professor i Historie ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.

Christensen, Odin Tidemand, Dr. phil., Professor i Kemi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, Ridder af Danebrog og St. Olafsordenen.

Hansen, Emil Christian, Dr. phil., Professor, Forstander for Carlsberg-Laboratoriets fysiologiske Afdeling, Ridder af Danebrog, Ridder af St. Olafsordenen og den italienske Kroneorden.

Boas, Johan Erik Vesti, Dr. phil., Professor i Zoologi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole.

Petersen, Otto Georg, Dr. phil., Professor i Botanik ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole.

Prytz, Peter Kristian, Professor i Fysik ved den polytekniske Lærestalt, Ridder af Danebrog.

- Salomonsen, Carl Julius*, Dr. med. & sc., Professor i Pathologi ved Københavns Universitet, Direktør for Statens Serum-Institut, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af den preussiske Kroneorden, Ridder af Nordstjernen og af St. Olafsordenen.
- Sørensen, William*, Dr. phil., Privatlærer.
- Møller, Hermann*, Dr. phil., Professor i germansk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Pechüle, Carl Frederik*, Observator ved Universitetets astronomiske Observatorium, Ridder af den russiske St. Annaorden.
- Zachariae, Georg Karl Christian v.*, Generallojtnant, Direktør for Gradmaalingen, Storkors af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af den preussiske Røde Ørns Orden, Kommandør af den Bayerske militære Fortjenesteorden og af Æreslegionen.
- Jónsson, Finnur*, Dr. phil., Professor extraordinarius i nordisk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Müller, Sophus Otto*, Dr. phil., Direktør for Nationalmuseets første Afdeling, Ridder af Danebrog og Danebrogsmand, Ridder af Æreslegionen.
- Bergh, Rudolph Sophus*, Dr. phil., fh. Docent i Histologi ved Københavns Universitet.
- Johannsen, Wilhelm Ludvig*, Professor i Plantefysiologi ved Københavns Universitet, Selskabets Kasserer.
- Jespersen, Jens Otto Harry*, Dr. phil., Professor i engelsk Sprog og Litteratur ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Nyrop, Kristoffer*, Dr. phil., Professor i romansk Sprog og Litteratur ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog, Officier de l'instruction publique, Ridder af den italienske Kroneorden og af Æreslegionen, dekoreret med rumænsk Fortjenstmedaille i Guld.
- Bang, Bernhard Laurits Frederik*, Dr. med., Veterinærfysikus, Professor i Veterinær-Lægevidenskab ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole ved København, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmand, Kommandør af Nordstjernen, Kommandør af St. Olafsordenen.
- Juel, Christian Sophus*, Dr. phil., Docent i Mathematik ved den polytekniske Læreanstalt i København.
- Buhl, Frantz Peter William*, Dr. theol. & phil., Professor i semitisk-orientalsk Filologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog, af Nordstjernen og af Kongeriget Sachsens Civil Fortjeneste Orden.
- Kalund, Peter Erasmus Kristian*, Dr. phil., Bibliotekar ved den Arnemagnæanske Haandskriftsamling paa Universitetsbiblioteket i København.

- Petersen, Christian Ulrik Emil*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Københavns Universitet.
- Rosenvinge, Janus Laurits Kolderup*, Dr. phil., Docent i Botanik ved Københavns Universitet.
- Troels-Lund, Frederik*, Dr. phil., Professor, Ordens-Historiograf, Kommandør af Danebrog og Danebrogsmænd, Ridder af den græske Frelserorden.
- Dreyer, Johan Ludvig Emil*, Dr. phil., Director of the Armagh Observatory, Irland, Ridder af Danebrog.
- Jungersen, Hector Frederik Estrup*, Dr. phil., Professor i Zoologi ved Københavns Universitet, Ridder af Danebrog.
- Levinson, Georg Marinus Reinald*, Inspektør ved det zoologiske Museum i København.
- Lehmann, Alfred Georg Ludvig*, Dr. phil., Docent i experimental Psykologi ved Københavns Universitet.
- Rubin, Marcus*, Generaldirektør for Skattevæsenet, Historiker, Ridder af Danebrog og Danebrogsmænd, Kommandør af den russiske St. Stanilausorden.
- Raunkjær, Christen*, Mag. sc., Assistent ved Københavns Universitets botaniske Have.
- Steenstrup, Knud Johannes Vogelius*, Dr. phil., Geolog, Ridder af Danebrog.
- Drachmann, Anders Bjørn*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Københavns Universitet.
- Hude, Karl*, Dr. phil., Rektor ved Frederiksborg lærde Skole.
- Christensen, Anders Christian*, Professor i Kemi ved den farmaceutiske Lærestanstalt i København.
- Henriques, Valdemar*, Dr. med., Professor i Dyrefysiologi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole ved København.
- Jensen, Carl Oluf*, Professor i almindelig Pathologi og pathologisk Anatomi ved den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole ved København.
- Ussing, Niels Viggo*, Dr. phil., Professor i Mineralogi ved Københavns Universitet.
- Pedersen, Holger*, Dr. phil., Professor ekstr. i slavisk Filologi og sammenlignende Sprogvidenskab ved Københavns Universitet.
- Lange, Hans Ostenfeldt*, Overbibliotekar ved det store kongelige Bibliotek i København, Ridder af St. Olafsordenen.
- Sørensen, Søren Peter Lauritz*, Dr. phil., Forstander for Carlsberg-Laboratoriets kemiske Afdeling, København.

Udenlandske Medlemmer.

Styffe, Carl Gustaf, Dr. phil., fh. Bibliothekar ved Universitetsbibliotheket i Upsala.

Hooker, Sir Joseph Dalton, M. D., D. C. L., LL. D., fh. Direktør for den Kongelige Botaniske Have i Kew, The Camp, Sunningdale, Berkshire.

Bugge, Elsens Sophus, Dr. phil., LL. D., Professor i sammenlignende indoeuropæisk Sprogforskning og Oldnorsk ved Universitetet i Kristiania.

Lord Avebury, John Lubbock, D. C. L., LL. D., Præsident for Society of Antiquaries i London, High Elms Down, Kent.

Huggins, Sir William, K. C. B., D. C. L., LL. D., fysisk Astronom, Præsident for Royal Society i London.

Delisle, Léopold-Victor, Medlem af det franske Institut, Direktør for Bibliothèque Nationale i Paris, Kommandør af Danebrog.

Lord Kelvin, William Thomson, Dr. med., D. C. L., LL. D., fh. Professor i Fysik ved Universitetet i Glasgow.

Malmström, Carl Gustaf, Dr. phil., fh. kgl. svensk Rigsarkivar, Stockholm.

Berthelot, Pierre-Eugène-Marcellin, Senator, Medlem af det franske Akademi, livsvarig Sekretær ved Académie des Sciences, fh. Professor i Kemi ved Collège de France i Paris.

Retzius, Magnus Gustav, Dr. med. & phil., fh. Professor i Histologi ved det Karolinske mediko-kirurgiske Institut i Stockholm.

Boissier, M.-L.-Gaston, livsvarig Sekretær ved det franske Akademi, Professor i latinsk Poesi ved Collège de France, Paris.

Conze, Alexander Christian Leopold, Dr. phil., Professor, Generalsekretær ved Direktionen for det tyske arkæologiske Institut, Berlin.

Areschoug, Frederik Vilhelm Christian, Dr. phil., fh. Professor i Botanik ved Universitetet og Direktør for den botaniske Have i Lund.

Leydig, Franz von, Dr. med., fh. Professor i Zoologi ved Universitetet i Bonn, Würzburg.

Meyer, Marie-Paul-Hyacinthe, Medlem af det franske Institut, Direktør for École des Chartes, Professor i sydenropæiske Sprog og Litteraturer ved Collège de France, Paris.

Sievers, Eduard, Dr. phil., Professor i germansk Filologi ved Universitetet i Leipzig.

Wundt, Wilhelm, Dr. phil., Professor i Filosofi ved Universitetet i Leipzig.

Zeller, Eduard, Dr. phil., fh. Professor i Filosofi ved Universitetet i Berlin.

Leffler, Gösta Mittag-, Dr. phil., Professor i Mathematik ved Højskolen i Stockholm, Kommandør af Danebrog.

Lilljeborg, Vilhelm, Dr. med. & phil., fh. Professor i Zoologi ved Universitetet i Upsala.

Nathorst, Alfred Gabriel, Dr. phil., Professor, Intendant ved Riksmuseets botanisk-palæontologiske Afdeling i Stockholm.

Mendeleeff, Dimitrij J., Dr., Professor i Kemi ved Universitetet i St. Petersburg.

Darboux, Gaston, livsvarig Sekretær ved Académie des Sciences, Dekan og Professor i Mathematik ved Faculté des sciences i Paris.

Sars, Georg Ossian, Professor i Zoologi ved Universitetet i Kristiania.

Agassiz, Alexander, Professor, Curator ved the Museum of Comparative Zoölogy, Harvard College, Cambridge, Mass.

Tieghem, Philippe van, Medlem af det franske Institut, Professor i Botanik ved Muséum d'histoire naturelle i Paris.

Ascoli, Graziadio Isaia, Senator, Professor i sammenlignende Sprogvidenskab ved det kongelige Institut i Milano.

Bücheler, Franz, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Bonn.

d'Ancona, Alessandro, Professor i italiensk Litteratur ved Universitetet i Pisa.

Aufrecht, Theodor, Dr. phil., fh. Professor i indisk Sprog og Litteratur ved Universitetet i Bonn.

Benndorf, Otto, Dr. phil., Professor ved Universitetet og Direktør for det k. k. østerrigske arkæologiske Institut i Wien.

Bréal, Michel-Jules-Alfred, Medlem af det franske Institut, Professor i sammenlignende Sprogvidenskab ved Collège de France, Paris.

Brefeld, Oscar, Dr. phil., Professor i Botanik, Direktør for det botaniske Institut i Breslau.

Tegnér, Esaias Henrik Vilhelm, Dr. phil. & theol., Professor i østerlandske Sprog ved Universitetet i Lund.

- Brøgger, Valdemar Christofer*, Professor i Mineralogi og Geologi ved Universitetet i Kristiania, Ridder af Dannebrog.
- Hammarsten, Olof*, Dr. med. & phil., Professor i medicinsk og fysiologisk Kemi ved Universitetet i Upsala.
- Klein, Felix*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Universitetet i Göttingen.
- Schwartz, Carl Hermann Amandus*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Universitetet i Berlin.
- Storm, Johan Frederik Breda*, LL.D., Professor i romansk og engelsk Filologi ved Universitetet i Kristiania.
- Comparetti, Domenico*, flv. Professor i Græsk, Firenze.
- Boltzmann, Ludwig*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i München.
- Schwendener, Simon*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Berlin.
- Söderwall, Knut Frederik*, Dr. phil., Professor i nordiske Sprog ved Universitetet i Lund.
- Dörpfeld, Wilhelm*, Professor, Dr. phil., første Sekretær ved det tyske arkæologiske Institut i Athen.
- Goeje, Michael Johan de*, Dr. phil., Professor i de østerlandske Sprog ved Universitetet i Leiden.
- Pfeffer, Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Leipzig.
- Sickel, Theodor v.*, Dr. phil., Direktør for Istituto Austriaco di studi storici i Rom.
- Fries, Theodorus Magnus*, Dr. phil., fl. Professor i Botanik ved Universitetet og Direktør for dets botaniske Have i Upsala.
- Wittrock, Veit Brecher*, Dr. phil., Professor Bergianus og Intendant ved Rigmuseet i Stockholm.
- Bäcklund, Albert Victor*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Lund.
- Hittorf, Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Münster.
- Lord Rayleigh, John William Strutt*, Dr. phil., D. C. L., Professor i Fysik ved Royal Institution, London.
- Wilamowitz-Moellendorff, Ulrich von*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Berlin.
- Collett, Robert*, Professor i Zoologi ved Universitetet i Kristiania.
- Dunér, Nils Christoffer*, Dr. phil., Professor i Astronomi ved Universitetet i Upsala.
- Schmoller, Gustav*, Dr. phil., Historiker, Professor i Statsvidenskaberne ved Universitetet i Berlin.

- Hertwig, Oscar*, Dr. med., Professor i sammenlignende Anatomi og Direktor for det 2det anatomisk-biologiske Institut ved Universitetet i Berlin.
- Moissan, Henri*, Medlem af det franske Institut, Professor i Kemi ved l'Ecole de Pharmacie i Paris.
- Strasburger, Eduard*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Bonn.
- Fouillée, Alfred*, Medlem af det franske Institut, fh. Professor i Filosofi, Paris.
- Dastre, Albert-Jules-Frank*, Professor i Fysiologi ved la Faculté des Sciences, Paris.
- Picard, Charles-Émile*, Medlem af det franske Institut, Professor i Mathematik ved la Faculté des Sciences, Paris.
- Poincaré, Henri*, Medlem af det franske Institut, Professor i Mathematik ved la Faculté des Sciences, Paris.
- Beneden, Édouard van*, Professor i Zoologi ved Universitetet i Liège.
- Dohrn, Anton*, Dr. phil., Direktør for den zoologiske Station i Neapel.
- Ehrlich, Paul*, Dr. med., Direktør for det kgl. preussiske Institut for experimentel Therapi i Frankfurt a. M., Kommandør af Danebrog.
- Engelmann, Theodor Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Fysiologi ved Universitetet og Direktør for det fysiologiske Institut i Berlin.
- Helmert, Friedrich Robert*, Dr. phil., Professor ved Universitetet i Berlin, Direktør for det geodætiske Institut og den internationale Gradmaalings Bureau i Potsdam, Kommandør af Danebrog.
- Henry, Louis*, Professor i Kemi ved Universitetet i Louvain.
- Treub, Melchior*, Dr. phil., Bestyrer af den botaniske Have i Buitenzorg ved Batavia.
- Vries, Hugo de*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Amsterdam.
- Pettersson, Otto*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Stockholms Højskole, Ridder af Danebrog.
- Brugmann, Friedrich Karl*, Dr. phil., Professor i indo-germansk Filologi ved Universitetet i Leipzig.
- Engler, Adolph*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Berlin.
- Goebel, Karl*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i München.
- Hoff, Jacob Heinrich van't*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Berlin.
- Ramsay, Sir William*, Professor i Kemi ved University College i London.
- Hasselberg, Klas Bernhard*, Professor, Fysiker ved Vetenskapsakademien i Stockholm.
- Diels, Hermann*, Dr. phil., Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Berlin.
- Gomperz, Theodor*, Dr. phil., fh. Professor i klassisk Filologi ved Universitetet i Wien.
- Michaelis, Adolph*, Professor i klassisk Arkæologi ved Universitetet i Strassburg.

- Mohn, H.*, Professor i Meteorologi ved Universitetet i Kristiania.
- Parlov, Ivan Petrovič*, Professor i Fysiologi ved det kejserlige militærmedicinske Akademi i St. Petersburg.
- Rhys Davids, T. W.*, Professor i Pali og buddhistisk Litteratur ved University College i London.
- Sweet, Henry*, Dr. phil., Oxford.
- Arrhenius, Svante*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Højskolen i Stockholm, Kommandør af Danebrog.
- Ångström, Knut Johan*, Dr. phil., Professor i Fysik ved Universitetet i Upsala.
- Kock, Axel*, Dr. phil., fil. Professor i nordiske Sprog ved Højskolen i Göteborg, Lund.
- Noreen, Adolf Gotthardt*, Dr. phil., Professor i de nordiske Sprog ved Universitetet i Upsala.
- Torp, Alf*, Dr. phil., Professor i Sanskrit og sammenlignende Sprogvidenskab ved Universitetet i Kristiania.
- James, William*, Professor i Filosofi ved Harvard University, Cambridge, Mass.
- Meyer, Eduard*, Dr. phil., Professor i Historie ved Universitetet i Berlin.
- Wellhausen, Julius*, Dr. phil., Professor i semitisk Filologi ved Universitetet i Göttingen.
- Hildebrandsson, H. H.*, Professor i Meteorologi og Geografi ved Universitetet i Upsala, Kommandør af Danebrog.
- Törnebohm, A. E.*, Dr. phil., Professor, Chef for Sveriges geologiske Undersøgelse i Stockholm.
- Kohlrausch, F.*, Dr. phil., Professor, Chef for den fysisk-tekniske Rigsanstalt i Charlottenburg ved Berlin.
- Jönsson, Bengt*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Lund, Ridder af Danebrog.
- Wille, N.*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Kristiania.
- Vogt, J. H. L.*, Professor i Metallurgi ved Universitetet i Kristiania.
- Boveri, Theodor*, Dr. phil., Professor i Zoologi ved Universitetet i Würzburg.
- Suess, Eduard*, Dr. phil., Professor i Geologi ved Universitetet og Præsident for Videnskabernes Akademi i Wien.
- Wiesner, Julius*, Dr. phil., Professor i Botanik ved Universitetet i Wien.
- Théel, Hjalmar*, Dr. phil., Professor, Bestyrer af Rigmuseets Evertebratafdeling i Stockholm.
- Tullberg, Tycho F.*, Dr. phil., Professor i Geologi ved Universitetet i Upsala.
- Hilbert, David*, Dr. phil., Professor i Matematik ved Universitetet i Göttingen.
- Ostwald, Friedrich Wilhelm*, Dr. phil., Professor i Kemi ved Universitetet i Leipzig.
-

N. Y. ACADEMY
OF SCIENCES

BIDRAG TIL
VADERNES, SANDENES OG MARSKENS NATURHISTORIE

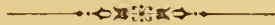
AF

DR. EUG. WARMING

UNDER MEDARBEJDE AF

DR. WESENBERG-LUND, CAND. POLYT. E. ØSTRUP OG FL.

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. II. 1



KØBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1904

Der er ikke mange Opgaver, paa hvilke Botanikere, Zoologer og Geologer kunne arbejde i Forening, idet de hver fra sin Side kunne bringe Bidrag til deres Løsning, eller som maa interessere dem alle. En saadan flersidet Opgave har vi dog i Spørgsmaalet om Vadernes, Sandenes og Marskens Dannelse ved Vesterhavets Kyster; her har vi nemlig geologiske Dannelser, i hvis Naturhistorie Dyr og Planter i høj Grad gribe ind. Det efterfølgende er et lille Bidrag til Klaring af herhen hørende Spørgsmaal, ved hvilket det da er ganske naturligt, at jeg har søgt bl. a. zoologisk Assistance. En stor Del af det efterfølgende skyldes, som man vil se, Dr. WESENBERG-LUND, med hvem jeg tre Gange har gjort Ekskursioner paa Fano, og som ikke skyer noget Besvær, hvor det gælder om at studere Naturforholdene i vort Land. En anden Del skyldes Cand. E. ØSTRUP, der har paataget sig det store Arbejde at bestemme Diatomeerne i de henved halvhundrede Prover, som jeg har samlet paa Vesterhavskystens Vader og Sande. Anden Hjælp skylder jeg Dr. JOH. SCHMIDT og Dr. ROSENVINGE, nemlig ved Bestemmelsen af de blaagrønne Alger, og endelig har Stud. mag. BRUSENDORFF gjort bakteriologiske Analyser af det indsamlede Strandsand.

Alle disse siger jeg en hjertelig Tak for deres Medarbejde ved denne Undersøgelse.

Fra Skallingen til Texel i Holland strækker sig som bekendt en, omtrent med Fastlandskysten parallelt liggende, Ørække, der betegnes i Rækkefølgen Nord til Syd henholdsvis de nordfriesiske, østfriesiske og vestfriesiske Øer. Selve Øerne ere for en Del af tertiær Oprindelse, for en stor Del diluviale eller alluviale Dannelser. Inden for disse Øer samt mellem og tildels inden for dem strækker sig et meget grundt Hav, hvis Bund formedelst det stærke Tidevande i Ebбетiden tørlægges over milevide Strækninger. Det er disse i Ebбетen, altsaa to Gange hvert Døgn, tørlagte, navnlig i zoologisk Henseende interessante Havbundslader, der kaldes Våder, og efter dem benævnes hele Havet mellem Øerne og Fastlandet: Vadehavet.

Men dernæst findes her en Del store, vandrette Sandflader, „Sande“ eller „Højsande“, som slet ikke eller kun meget sparsomt bære Blomsterplanter, og som kun

ved Springflod eller særlig stærkt Højvande eller Stormflod overskyldes af Havet; deres Naturforhold frembyde ogsaa en betydelig Interesse, og naar saa hertil kommer, at vi her ved Sønderjyllands Kyster har Marskdannelse og Klitdannelse uafbrudt foregaaende for vore Øjne og i større Maalestok end noget andet Sted i Danmark, vil man forstaa, at disse Kyster byder Naturforskeren en større Række af interessante Opgaver end maaske nogen anden Del af vort Land.

1. Sand-Vaderne.

Der er to Slags Vader: Sandvader og Slikvader, henholdsvis dannede af Sand og af Slik, der af Strømmene fordeles efter deres forskellige Vægtfylde hver paa sit Sted, nemlig Slikken, d. e. de finere og lettere Dele, der, hvor der er mest Ro i Vandet, Sandet paa de mindre rolige Steder.

Et Eksempel herpaa ses bl. a. ved Sønderho. Denne lille By ligger som bekendt paa Sydenden af Fanø, ved en ringe mod Sydøst vendt Indbugtning af Landet. Den sydligste Ende af Bugten naaer ned til den allersydligste Ende af hele Fanø; her fører Strømmen vesterfra Sand ind over Vadehavet, og Flyvesandet kommer for vestlige og nordvestlige Vinde strygende hen over Vesterstranden og bøjer ved Sydenden om og føres ogsaa ud i Havet lige Øst for Sydspidsen. Vi faa da her en typisk Sandvade. Men jo længere man fra denne gaar mod Nordøst, desto roligere blive Forholdene, desto flere fine Dele af Ler, Glimmer, organiske Rester o. a. kan der bundfældes, og ved Sønderho selv, ved den nordligste Ende af Bugten, er der en typisk Dyndvade, en „Slikvade“. Forskellen mellem Yderleddene er yderst paafaldende; Sandvaden har en fast Bund, paa hvilken man med Lethed gaar og kører; Slikvadens Bund er et blødt Dynd, i hvilket man synker ned ikke blot over Anklerne, men ofte helt op til Knæene. Mellem de to Yderled findes naturligvis jævne Overgange.

Den samme Modsætning mellem Sand- og Slikvader findes ved Nordenden af Fanø. Her ligger mod Vest en stor Sande, der paa Generalstabens Kort kaldes Søren Jessens Sande, (hvilket Navn dog efter Søkortene rettelig tilkommer nogle Grunde langt vesterude i Havet), der i Nordøst gaar over i en Sandvade (Fig. 1). Fortsætter man fra denne mod Øst og Sydøst og naar om paa Østsiden af Øen, vil man, navnlig i Bugten ved Nordby, finde en meget typisk Slikvade.

Jeg begynder med Sandvaderne.

Naar Ebben indtræder, ser man deres lysebrune Flader lidt efter lidt dukke op af Havet, og de ligger derpaa blottede i nogle Timer; deres Overflade ses furede af Bølgeslaglinier og dækkede af tallose Sandormeskud; ogsaa af mange andre Dyr bemærkes Spor, men til Blomsterplanter ses intet. Da jeg antog, at Sand-

ormene maatte spille en meget væsentlig Rolle i disse Sandfladers Naturhistorie, en lignende rimeligvis som Regnormene paa Landjorden efter DARWINS Undersøgelser, og da der, synes det, foreligger meget faa lagttagelser over disse Dyrs Betydning i geologisk Henseende, i alt Fald her hjemme, anmodede jeg Dr. WESENBERG-LUND, der har gjort flere Rejser til Vesterhavskysten og i Sommeren 1903 opholdt sig længere Tid paa Fano, om ogsaa at henvende sin Opmærksomhed paa Vadernes Naturforhold; han har stillet en Del lagttagelser til min Raadighed, som jeg indfører i denne Meddelelse.



Fig. 1. Kort over den nordligste Ende af Fano og det tilstodende Vand.

Paa Sandvaderne kan der findes Strækninger, hvor intet højere Dyreliv udfolder sig i nogen paafaldende Grad, vel navnlig der, hvor Strøm og Vind jævnlig tilfører nye Sandmasser; men langt større Strækninger myldre med Dyr, nemlig dels dér, hvor Sandormen fremhersker, dels hvor Krebsdyret *Corophium grossipes* fremhersker, eller hvor disse to Dyr optræde i Selskab med hinanden. De første træffes paa dybere, de sidste paa lavere Vand, og Fordelingen er derfor i stort set bælteformet, som Kortet Fig. 1 angiver. Efter disse Dyr benævner Dr. WESENBERG-LUND Sandvaderne's Bælter henholdsvis: *Arenicola*- eller Sandorme-Bæltet og *Corophium*-Bæltet.

Dr. WESENBERG-LUND meddeler iøvrigt følgende, for hvilket hans Undersøgelser særligt paa Fano ligger til Grund (S. 6—21):

Arenicola-Bæltet.

Det Dyr, der først af alle giver Sandvaden sin Karakter, er Sandormen: *Arenicola marina* L. Staar man ude paa en i Ebbetiden afdækket Sandvade, ser man dens Tusinder af Ekskrementhohe som smaa, mørke Tuer hæve sig op over den af Bolgeslaglinierne furede Sandflade, der paa Grund af det tilbageblevne Vand glitrer stærkt i Sollyset. Længere ude giver Ekskrementhobene Vaden et mørkt, nubret Udseende, og længst ude i Horisonten smelter de talløse, mørke Pletter sammen til et graasort Bælte. Man bliver slaaet ved Tanken om den enorme Virksomhed, Sandormen her utvivlsomt maa udfolde, og aner, at den maa spille en stor Rolle ved Dannelsen og Omdannelsen af disse Sandflader.

Man er desværre kun grumme slet underrettet om dette Dyrs Biologi, og kun i ringe Grad kan de følgende Sider bidrage til at øge Kendskaben til denne.

Ved vore Kyster forekommer to Arter, *A. marina* L. og *A. eadanta* Johnst.; sidstnævnte er i vore Farvande kun kendt fra Samsøbæltet, Hellebæk, Østersøen og Skagen, ikke fra Jyllands Vestkyst eller fra Nordsoens øvrige Kyster¹⁾. *A. marina* optræder vistnok overalt ved vore Kyster; den findes inde paa ganske lavt Vand; dens bathymetriske Udbredelse kender jeg iøvrigt ikke; paa Vaderne optræder næppe mere end denne ene Art.

Sandormens Rør er som bekendt U-formet, hver Gren ca. 30—40 Centim. lang; de to Grene er parallelle og staa vinkelret paa Overfladen; den ene Gren ender med en Tragtl, den anden med en Ekskrementhob (se Fig. 2, hvor man især til venstre ser Hobene i tydelig Tilslutning til deres Tragte); gennem Tragten slubrer Ormen Sand og Havvand ned i sig, gennem den anden Aabning skydes Ekskrementerne ud. Rørbygningen er allerede rigtig angivet hos AUDOIN et MILNE EDWARDS²⁾ og hos KOHL³⁾, der afbilder Gangen; han har allerede for over 60 Aar siden studeret Bygningen ved Vesterhavskysten; samme Rørbygning angives ogsaa hos ST. JOSEPH⁴⁾ (p. 123).

Hos STANNIUS⁵⁾ (p. 354) og vistnok ogsaa hos flere andre Forf. findes der imidlertid Angivelser om, at Røret ikke er U-formet, men er en enkelt lige Gang. I et interessant Arbejde af GAMBLE og ASHWORTH⁶⁾ oplyses det, at *A. marina* optræder i to vel markerede Varieteter, der hver er bunden til sin Lokalitet, og som afviger fra hinanden saavel i Henseende til Farve som til Rørbygning og til Tidspunktet for Sexualperiodens Indtræden.

¹⁾ Michaelsen: Die Polychætenfauna der deutschen Meere. Wissensch. Meeresuntersuchungen. Kiel, Helgoland. N. F. Bd. 2. H. 1. A. 1. 1896. p. 1.

²⁾ Recherches pour servir à l'histoire nat. du littoral de la France. I. II. Annélides 1834. II. p. 284.

³⁾ Die Marschen u. Inseln d. Herzogthümer Schleswig u. Holstein. 1846. 2. p. 195.

⁴⁾ Les Annélides Polychètes des côtes de Dinard. Ann. des Sci. Nat. Zool. 7 sér. T. 17. 1894.

⁵⁾ Bemerkungen zur Anatomie u. Physiologie der *Arenicola piscatorum*. (Müllers Archiv f. Anat. 1840).

⁶⁾ The habits and structure of *Arenicola marina*. (Quart. Journ. of Micr. Sci. N. S. v. 41. 1898).

Paa lavere Vand bliver Dyret kun ca. 7 Tommer langt, Farven er lys, Røret U-formet, og Sexualperioden falder i Januar—Maj. Paa dybere Vand, i *Laminaria*-Bæltet, bliver Dyret indtil 15 Tommer langt; det er her meget mørkere af Farve, Rørene er lige, simple Gange, og Sexualperioden falder i Juli—Aug.

Saavidt foreløbig vides, hører vore Sandvaders Sandorme alle til Gamble og Ashworths Littoralform; de er meget lyse af Farve, og Rørene er altid U-formede. Det er muligt, at de Individuer, der lever inde paa Slikvaderne, forholder sig forskelligt, og at vi her har Gamble og Ashworth's 2den Form, *Laminaria*formen, for

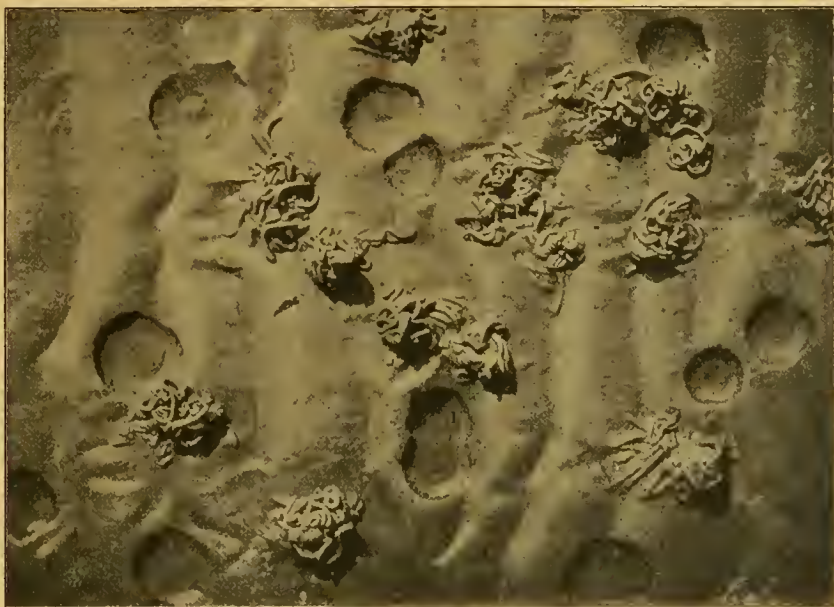


Fig. 2. En Del af en Sandvade set lige ovenfra, med Sandormeskud, der til dels blev dannede, medens Fotografiet optoges, og Sandormetrage. Tillige ses Bølgeslagslinierne. Fot. Juli 1899.

os. Efter iagttagelser i Dec. 1903 synes dette dog ikke at være Tilfældet; men yderligere Oplysninger vilde iøvrigt her være ønskelige.

Rørets Vægge er overalt paa Sandvaderne faststaaende, da de er beklædte af Sandkorn, sammenholdte af Slim; de er endvidere røde; dette skyldes et Farvestof, der afsondres af Hudkirtler, og som farver Hænderne, naar man arbejder med de levende Dyr.

I Modsætning til flere af sine Slægtninge, særlig de Arter, der bygger deres Rør af Slim¹⁾, er *A. marina* en meget sedentær Form; selv har jeg aldrig set den svømme; Boligens hele Beskaffenhed tyder paa, at den bliver længe benyttet; jeg skulde tro, at Ormen i Alm. næppe frivillig forlader sin Bolig, og at den, alt som den vokser, kun forstørre Gangen og rimeligvis fører denne dybere ned; i Fangenskab

¹⁾ Cfr. Fauvel: Observations sur les Arénicoliens. Mém. Soc. Cherbourg T. 31. 1899. p. 101.

graver Ormen sig øjeblikkelig ned. Fiskerne meddelel, at de aldrig har set Ormene frivillig forlade deres Huller eller færdes paa Vadens Overside. Hos EHLERS¹⁾ (p. 413) findes dog et Par Angivelser om, at Sandormen er set fritsvømmende navnlig i Parringstiden.

Under Flodtid sidder Ormen med Forenden i Tragten (GAMBLE & ASHWORTH); den slubrer da rimeligvis Sandet i sig; netop paa denne Vis opstaar Tragten (Fig. 2), som i Dec. 1903 paa Vaderne ved Fanø gennemsnitlig maalte 4—6 Centim. i Bredde og ca. 3—5 Centim. i Dybde. At Næringsoptagelsen virkelig finder Sted paa den angivne Maade, derpaa fik jeg formentlig i Dec. et ret afgørende Bevis. Paa Grund af en stærk Østenvind havde Vaderne i længere Tid været tørlagte og var, da det havde frosset en Del, frosne i en Dybde af ca. 6—8 Centim. Over Vadens inderste Del laa et tyndt Isdække, under hvilken Tragtene og Ekskrementerne saas: Vandet var ikke bundfrossent, men mellem Vadens Overflade og Isen fandtes et ubetydeligt Lag Vand; i Vadens yderste Del fandtes derimod ingen Is, Overfladen var her tør og frossen. Det viste sig nu, at Tragtene herude kun havde en Diam. af 4—5 Centim. og havde meget stejle Sider; inde under Isen derimod maalte Tragtene 6—8 Centim. i Diam.; den indvendige Vinkel, som Tragstens Sider dannede med Vadens Overflade, var her meget spids. Jeg forklarer dette Forhold saaledes, at Ormene ude i den tørlagte Del af Vaden tidligere var ophørt med Næringsoptagelsen end inde under Isen, hvor Næringsoptagelsen formentlig stadig foregik. De mere stejle Tragte ude i Vadens tørlagte Dele skyldes rimeligvis Udtørringen, idet den af Ormen fremkaldte Sugning, alt som Flodbølgen løber af, og Vadens Overside tørlægges, vil øve en mindre og mindre Indflydelse udad mod Siderne og opefter. Hvor Næringsoptagelsen derimod stadig finder Sted, og Overfladen stadig er vanddækket, vil større og større Partier af denne blive udsat for Ormens sugende Virksomhed, og større Tragte med mindre stejle Sider som Følge heraf opstaa. I Overensstemmelse med de her fremdragne Forhold kan endnu fremhæves, at Ekskrementhobene var afgjort større i den isdækkede Del af Vaden, dør altsaa, hvor Næringsoptagelsen stadig foregik, end i den tørlagte Del, hvor Næringsoptagelsen var ophørt²⁾.

I det Ormen slubrer Sandet i sig, indhylles dette i den bageste Del af Oesophagus (WIRÉN³⁾ p. 37) i Slimmasser, saa at Tarmkanalen ikke sønderrives af Sandkornene. Dyrets Næring bestaar af Mikroorganismer og organisk Detritus, som Flodbølgen allejrer paa Sandoverfladen, og som Ormen slubrer i sig sammen med Sandkornene. Ude paa de rene, ublandede Sandvader kan man direkte forvisse sig herom. Tager man nemlig Prøver af selve Ekskrementhobene og af Sand-

¹⁾ Zur Kenntniss von *Arenicola marina*. (Nachrichten v. d. K. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen. N. 12. 1892).

²⁾ Saavidt mig bekendt opstaar Tragten aldeles ikke paa saadanne Lokalteter, der til Stadighed er vanddækkede; i alt Fald er de kun meget lidt synlige. Jeg formoder, at Tragten opstaar som Følge af Ormens Sugning fra neden paa det Tidspunkt, da Lokaliteten, hvorpaa Dyret lever, tørlægges; den kan maaske nærmest opfattes som et Udtørringsfænomen.

³⁾ Wirén: Beiträge zur Anatomie u. Histologie der limnivoren Anneliden. (K. Svenska Vetensk. Akad. Handl. N. F. T. 22. Nr. 1. 1886 og 87).

fladen mellem disse og undersøger dem mikroskopisk, viser det sig, at de førstnævnte mangler Mikroorganismer og kun i ringere Grad indeholder Detritus, hvorimod begge Dele i Mængde optræder i sidstnævnte. — Man tør gaa ud fra, at en Organisme, der i Døgnets Løb lever under saa uensartede Forhold som Sandormen ved Vesterhavets Kyster, idet den regelmæssig en stor Del af Døgnet næsten kan betragtes som Landdyr, en anden Del som Vanddyr, i Henseende til sine Livsfunktioner maa forholde sig forskelligt paa Døgnets forskellige Tider. Selv om der under Ebben kan blive staaende tilstrækkelig meget Vand i Rørene, til at Respirationen kan foregaa nogenlunde ensartet hele Døgnet, maa Næringsoptagelsen foregaa til ganske bestemte Tider. Da Littorallformens Bolig er U-formet og, saavidt foreløbig vides, altid er fuldkommen ngrenet, og da Dyret endvidere, efter alt hvad vi foreløbig ved, er meget sedentært, kan Næringsoptagelsen kun finde Sted i Form af Materiale, der gennem Traglaabningen styrter eller suges ned i Gangen. Heraf følger imidlertid atter, at Næringsoptagelsen kun foregaar, naar Vaden er vanddækket, og at Ormen i Ebbetiden ligger i Ro nede i Røret. Derfor taler ogsaa, at man i *Arenicola*-Vadens inderste Del ved Ebbetidens Slutning aldrig ser Ormen „skyde“. Dette er derimod Tilfældet i den yderste Del, hvor man ved faldende Vande overalt ved sine Fodder ser Ekskrementerne blive skudte op (en Del af de i Fig. 2 fotograferede Ekskrementhobe skødes netop op under Fotograferingen). MEYN siger ligeledes, at Sandormen skyder „gleich nach dem Ablauf des Wassers“¹⁾.

Det synes af Litteraturen at fremgaa, at man ikke med Sikkerhed kender noget til *A. marinus* Forplantningsforhold. M. SCHULZES (p. 243)²⁾ Angivelse, at Æggene aflægges i pæreformede Geléklumper, fæstnede ved en Stilk i Sandet, er jeg tilbøjelig til at anse for rigtig. Da jeg som Studerende i Juli Maaned opholdt mig paa den danske saltvands-biologiske Station, der den Gang laa i Holbæk Fjord, vadede jeg ofte i det lave Vand, hvor Jordbunden var oversaaet med *Arenicola*-Tuer; jeg mindes tydeligt, at der paa Bunden og tæt op til Tuerne fandtes store Mængder af Æggemasser, der af Form og Størrelse svarede til de hos M. Schulze afbildede; Æggene var dels grønne, dels røde og angaves den Gang altid som *Arenicola*-Æg; de blev indsamlede i stor Mængde og anvendtes som Objekt ved Undervisningen. M. SCHULZES Angivelse er iøvrigt bleven stærkt bestridt (cfr. Ehlers l. c.). Paa Vaderne søgte jeg Æggemasserne forgæves i Juli 1903, hvor de iøvrigt efter Angivelserne hos GAMBLE & ASHWORTH netop burde findes paa dette Tidspunkt. Der tiltrænges i høj Grad en nærmere Undersøgelse af Maaden, hvorpaa Æggene befrugtes, Larvernes Levevis, Tidspunktet naar og Stedet hvor de spæde Orme graver sig ned, kort sagt af Maaden, hvorpaa Vaderne befolkes med nye Individuer. Undersøgelser herover er dog meget vanskelige for den, der kun kan besøge Vaderne paa kortere Ekskursioner.

Efter mine Iagttagelser paa Sandendevaden ved Nordby og anden Steds, mener

¹⁾ MEYN: Geognostische Beschreibung d. Insel Sylt. 1876.

²⁾ Ueber die Entwicklung von *Arenicola piscatorum*. (Abh. d. Naturf. Ges. Halle. Vol. III. 1856).

jeg, at man i al Almindelighed kan sige, at Sandormen stiller den Betingelse til Jordbunden, at den skal bestaa af Sand, til en vis Grad blandet med smaa Organismer eller organiske Stoffer; hvis disse sidste mangler, kan Sandormen ikke trives; men paa den anden Side, hvis Mængden af disse saavel som Tilblanding af Ler eller andre Jordarter bliver for rigelig, trives Ormen heller ikke. Sandendevaden, der i Ebbetiden tørlægges næsten ud til Sejlmærkerne ved Graadyb, er dækket med Sandorme-Tuer lige ud til disse; Fiskerne meddeler, at Sandormen ikke gaar synderlig længere end til, hvor Kysten falder stejlt af, samt at Bunden i det uden for liggende Graadyb bestaar af Slik uden Sandorme. Indadtil imod Land gaar Sandormen saa langt som den normale, daglige Flodbølge.

Arenicola-Bæltet begynder langt imod Vest som en smal Stribe, der mod Øst stadig bliver bredere, indtil den ud for Grønningen rimeligvis naar en Bredde af over 1 Km.; imod Vest grænser Vaden op til og gaar over i Søren Jessens Sande, der opbygges dels af Flyvesand, dels af opskyllet Sand, som er allejret under saa urolige Forhold, at alle linere Partikler ikke kommer til Ro her. Vadens Sand er derfor mod Vest overmaade fattigt paa Organismer. Jo længere man kommer mod Øst, tiltager under de mere rolige Allejringsforhold Mængden af Organismer og organisk Materiale, noget som alene Sandets langsomme Overgang fra gult til graat er et tydeligt Bevis for.

Det kan endnu tilføjes, at Sandormen kræver, at Sandet i Henseende til Finhed skal være ret ensartet og i det hele temmelig fint. Hvor Vadens Overflade antager Karakteren af Grus, indfinder Dyret sig ikke; man iagttager dette meget tydeligt f. Eks. paa Esbjerg Sandvade, hvor Sandormen mangler i de pletvis udvaskede Partier.

Næst Sandormen er Hjærtemuslingen, *Cardium edule* L., den i *Arenicola*-Bæltet hyppigst forekommende større Form. Dyret sidder kun ca. 1 Centim. under Overfladen: i Ebbetiden er Kappehulen fyldt med Vand; Kappeaabningerne rager op i Sandoverfladen. Naar man nærmer sig Dyret, presser den Skallerne sammen, og Vander sprøjter ud. De 3—4 Centim. høje, tykke Vandstraaler sprøjter ud overalt, hvor man færdes i Sandormebæltet. I dets inderste Del findes hist og her store Skalbunker, der ved deres hvide Farve er meget iøjnefaldende; de dannes overvejende af Hjærtemuslinger, som af Strøm og Bolgeslag er rodete ud af Bunden og allejrede, hvor disses Virkekraft ophører. Nu og da dannes Bankerne overvejende af *Tellina ballica* Gm. og *Macra elliptica* Brown¹⁾.

Mærkelig nok synes Sandmuslingen at være ret sjælden, i alt Fald paa de Sandvader, der her er bleven undersøgte; jeg har ikke fundet den levende i Vaden og kun set dens Skaller i ringe Mængde (talrigst ved Sønderho). Den omtales af Prof. WARMING fra Sandvaderne ved Manø²⁾, ligesom den nævnes som alm. hos GROVE (p. 161).

I *Arenicola*-Bæltets inderste Del moder os et Par Polychæter, nemlig *Nereis*

¹⁾ Velvilligt bestemte af Cand. mag. AD. JENSEN.

²⁾ Fra Vesterhavskystens Marskegne. Vid. Med. Nat. For. 1890. p. 207.

diversicolor Müll. og en Form, der vistnok hører til Spionidernes Familie; begge graver, saa vidt vides, ngrenede, lodrette og meget lange Rør (ca. 30 Centim.). Førstnævntes er indvendig rødbrune; dens Ekskrementhobe svarer ganske til *Arenicola*'s, men er kun meget mindre; sidstnævntes Rør, der kun er c. en Millim. i Tværsmid, skylles ofte ud af Sandet, naar dette ndsættes for en særlig kraftig Bolgeerosion, og aflejres sammen med Skalfragmenter i Bølgeslagliniernes Furer og i andre Fordybninger.

I de smaa Vandmasser, der i Ebbetiden hist og her bliver staaende i Fordybninger samt i *Arenicola*-Tragtene findes en Del Mysider, *Crangon vulgaris* (Fabr.), *Jaera marina* (Fabr.); føjes der endnu til, at der hist og her træffes en enlig Krabbe, der har ladet sig overliste af Ebber og nu venter den næste Flod, er den overvejende Del af det iøjnefaldende Dyreliv paa Sandvadernes *Arenicola*-Bælte omtalt. I selve Overfladen findes vistnok foruden adskillige Amfipoder, som ikke er nærmere undersøgte, et rigt mikroskopisk Liv, der, som Hovednæringskilde for alle de omtalte Dyreformer, er Betingelsen for dettes Tilstedeværelse. Det drejer sig her om Diatomeer, Infusionsdyr, Flagellater, Nematoder, Copepoder, men ganske særlig om Ostracoder, der optræder i stort Individantal og med flere Arter.

Angaaende Dyrelivet om Vinteren i *Arenicola*-Bæltet kan efter Ekskursionen i Dec. 1903 kun bemærkes, at Sandormen om Vinteren lever sit Liv ganske som om Sommeren. Rørene fores vistnok ikke dybere ned, og Vaderne fryser heller næppe ned til disses Krumning, i hvilken man i alt Fald ved Udgravning altid finder Dyret liggende.

Corophium-Bæltet (se Fig. 1).

Medens man i *Arenicola*-Bæltets yderste Del ikke støder paa andre Spor af dyrisk Virksomhed end de ovenfor omtalte, viser der sig nærmere Land talløse Spor af ganske anden Beskaffenhed. Vadens Overflade er her gennemkrydset af talløse, overordentlig uregelmæssig bugtede og ind i hverandre slyngede Gange, som kan gaa saa tæt, at der næppe findes en Kvadrat-Centim. Jord, hvorover ikke flere Gange løber; Dybden er kun en Brøkdæl af en Millim., Bredden 2—3. Længere inde mod Land forsvinder disse Spor, men Bunden viser her utallige smaa Ophøjninger, der i Afstand giver Vaden et meget ejendommeligt Udseende. Overalt, hvor disse Gange og Ophøjninger findes, er Jordbunden i alt Fald om Sommeren rødbrun. Sporene dannes af Amfipoden *Corophium grossipes* (Linné). Dyret lever i et bredt Bælte sammen med Sandormen, men mangler i *Arenicola*-Bæltets yderste Del; nærmest det faste Land er det omtrent ene herskende. *Corophium*-Bæltet strækker sig endvidere længere vest paa end *Arenicola*-Bæltet; det følger næppe Kysten længere end til Øens østlige Hjørne og synes ganske at mangle ude paa de egentlige Slikvader; dog træffes *Corophium*-Pletter ogsaa paa Østkysten, endog inde i Marskengen.

Corophium, der er graagul af Farve og indtil 2 Centim. lang, er navnlig karakteriseret ved sine mægtige, ejendommelig formede 2det Par Antenner. Den

optræder i saa uhyre Mængde, at Vadens Overflade ved Dyrets Virksomhed kan siges at blive gennemhullet. Ligesom Sandormen danner den hesteskoformede Rør, hvis Længde om Sommeren næppe overskrider 3—4 Centim., men som om Vinteren -- efter lagttagelser i Dec. 1903 -- kan blive 7—8 Centim.; det maa dog tilføjes, at en stor Mængde Rør ikke var længere om Vinteren end om Sommeren. Afstanden mellem de to Grene kan variere fra $1\frac{1}{2}$ Centim. til faa Millim.; Vidden er ikke over 2—3 Millim.

Stillingen, som Corophierne indtager i Rørene, er altid den samme. Hovedet er rettet opad, Bagkroppen og Thorax fra 6te Ring er bøjet ind under det øvrige Legeme; det mægtige 2det Par Antenner er rettet lige fremad og slikker ofte med yderste Led ud af en af Røraabningerne. Paa Grund af den store Bevægelighed mellem alle Legemsringene kan Dyret saa at sige rulle sig op om sig selv, hvorved det bliver muligt for det med stor Hurtighed at vende sig i Rørene. Fornroliger man det i den ene Gang, ser man det snart efter komme til Syne i den anden Gangaabning.

Corophierne er ikke som Arenicolaen sedentære Former; i Flodtiden forlader Dyrene nemlig i Tusindvis deres Boliger; Mærkerne af deres Færden er de tallose nysomtatte, snørklede Gange. Forsaavidt Flodbølgen en Gang imellem ikke skulde naa Dyrenes Boliger, saa at der ikke bliver Vand nok til at svømme i, forbliver Dyrene i Rørene og skraber med deres mægtige Antenner Overfladens fugtige Materiale sammen i en lille Hob, de lige nævnede smaa Ophøjninger, om hver af Aabningerne. Rørene er paa Siderne beklædte med en af Slim sammenholdt og afglattet graa Masse, som jeg formoder ikke kan være andet end Ekskrementer. Saafremt dette er rigtigt, udkaster Corophierne altsaa ikke, saaledes som Sandormene, deres Ekskrementer, men anvender dem som saa mange andre rørbyggende Former, til Tapetsering af Gangene; direkte lagttagelse er paa dette Punkt vanskelig. Hvad Rørets Bygning iøvrigt angaar, henvises til Dr. MORTENSENS Afhandling (p. 57)¹⁾. I Ebbetiden sidder Dyrene formentlig under Hobene og fortærer dem. Boligerne benyttes kun kort og erstattes meget ofte af nye, som graves med stor Hurtighed. Naar Ebben begynder, og de Tusinder af omsværmende Dyr atter søger ned i Sandet, vælger de det første det bedste Hul; er dette behoet, jages den indtrængende ud, der saa maa søge sig et andet Hul. Iøvrigt henvises til Dr. MORTENSENS underholdende Skildring af Corophiernes Levevis (p. 58).

Om Corophiernes Levevis om Vinteren paa „Sandendevaden“ paa Nordenden af Fanø kan følgende meddeles. I Dec. 1903 fandtes de overalt i den frosne Overflade; Vaden var frossen til en Dybde af ca. 8 Centim., og intet Sted fandtes Rørene ført dybere ned. Dyrene sad levende i Gangene, men var langsomme i deres Bevægelser; hvorvidt de i Længden taaler at være udsat for stærke Kuldegrader, er vel tvivlsomt. Amlipoderne bærer som bekendt deres Æg og Yngel i en Rugehule under Bugen; særlige Overvintringsstadier er ganske ukendte;

¹⁾ Rambusch: Studier over Ringkøbing Fjord. 1900.

dersom Bæltets samlede *Corophium*-Bestand derfor af en eller anden Grund dør ud, vil det kun kunne befolkes paany ved en ny Invasion udefra. En Overvintring af de fuldvoksne Dyr i dybere Jordlag anser jeg for meget usandsynlig. Rimeligvis er Vaderne i de fleste Vintre kun frosne i saa kort Tid, at i alt Fald store Dele af Corophierne klarer sig meget godt i deres oprindelige Boliger, hvor de da i en halv lethargisk Tilstand afventer bedre Tider.

Corophierne er øjensynlig mindre afhængige af Jordbundens kemiske Beskaffenhed og Fugtighedsgrad end Sandormen; de findes inde paa langt mere tørt Land end denne og trives øjensynlig udmærket i Bund, der ganske mangler Sand. De blev saaledes paaviste i Dec. 1903 paa Fano Østkyst i Mængde i de i den færdigdannede Marsk opstaaede nøgne, graa Pletter, hvis Dannelsesmaade Prof. Warming andetsteds omtaler; ligeledes fandtes de samme Sted paa en af de store Loers skraanende, graasorte Slikskrænter. Spor af talrige Fuglefodder i den bløde Slik var Vidnesbyrd om, at Fuglene kendte Lokaliteten godt. Fra ganske lignende Lokalteter omtaler ogsaa GROVE dem¹⁾ under Forhold, som iøvrigt maa være langt mere storslaaede end dem, Fano kan opvise (se det flg.). Ligeledes findes de over de vidtstrakte, flade Sande og Polde paa Tipperhalvoens østlige Side; denne Lokalitet frembyder dog større Lighed med Naturforholdene paa Sandendevaden end Fanos Østkyst og den sydslesvigske Kyst.

Corophierne synes at mangle ude i den egentlige Slikvade²⁾; Aarsagen hertil er formentlig den, at Bunden her er for blød, til at de af Dyrene dannede Gange kan blive staaende.

Overalt i Sandendevadens *Corophium*-Bælte og paa de vidtstrakte *Corophium*-Vader, f. Eks. paa Tippetnes Østside i Ringkøbing Fjord, er *C. grossipes* den over alle andre for det blotte Øje synlige Former dominerende Hovedform. Sammen med den findes dog ogsaa *Nereis diversicolor*, men i ringere Mængde, enkelte Krabber, Hydrobier og Littoriner; selve Overfladen er et eneste myldrende Liv af Ostracoder, Copepoder, Nematoder, Infusionsdyr, Flagellater samt Diatomeer; dette er Urnæringen — desværre endnu kun yderst lidt studeret — som betinger det rige *Corophium*-Liv, medens Corophierne selv danner Næringen for talløse Wade- og Svømmefugle; *Corophium*-Vaderne huser vort Lands rigeste Fugleliv.

¹⁾ Naturen paa Slesvigs Vestkyst. Tidsskrift f. populære Fremst. af Naturv. T. 4. 1857. p. 153.

²⁾ Jeg er ikke blind for den Modsætning, der findes mellem denne og Groves i det følgende nærmere omtalte Anskuelser. Denne Modsætning maa det blive Fremtidens Sag at klare; de sydlige Lokalteter, hvorfra Groves Angivelser utvivlsomt stammer, er mig ukendte. Jeg maa iøvrigt anmode om, at det af mig udarbejdede Afsnit maa blive sammenholdt med Groves Arbejder. Flere af de af ham omtalte Forhold særlig vedrørende Rissoaernes og *Mytilus*'s Betydning for Slikdannelsen har jeg ikke berørt, da de af mig besøgte Lokalteter ikke tillader Undersøgelsen af disse Forhold.

Sandvadernes Dyreliv i geologisk Henseende.

Det kan næsten paa Forhaand antages, at dette rige Dyreliv paa Vaderne maa have indgribende Betydning for Jordbundens Naturhistorie. Vi ved jo dog af DARWINS og andre Undersøgelser, hvor betydningsfuld Regnormenes Virksomhed er for Muldbunden, og Sandormen synes jo i saa mange Punkter at kunne sammenlignes med Regnormene. Dr. ROSENVINGE mener endog, at Sandormene ligefrem „hypper“ Bændellangen (ligesom Regnormene Skovbundsplanterne efter Dr. P. E. MÜLLERS Antagelse) og tvinger dens Rodstokke til at søge højere op i Bunden. Dette støtter han paa lagttagelser fra Lillebælt¹⁾; særlig fremtrædende er det omtalte Forhold paa beskyttede Steder med lavt Vand.

Om Sandormenes Virksomhed kan henvises til en Undersøgelse af DAVISON²⁾, anstillet paa Østkysten af England (Northumberland), ifølge hvilken Sandormene formaar aarlig at bringe ca. 136 Gange saa meget Materiale op til Overfladen som Regnormene paa et tilsvarende Areal, nemlig 1911 Tons pr. Acre, medens Darwins Regnorme bragte fra 7,56—18,12 Tons op. Sandlaget, som de levede i, skulde efter hans Beregning indtil en Dybde af 2 Fod passere gennemsnitlig een Gang gennem dem i Løbet af 22 Maaneder. Ved denne Omroden maatte alle Bundens Bestanddele blive omhyggeligt blandede mellem hverandre.

Efter mine lagttagelser paa Fanø er jeg kommen til et noget andet Resultat end Davison.

Jeg er ude af Stand til at indse, at Sandormen paa nogen Maade bidrager til at fremkalde eller øge Marskdannelsen paa Sandvaderne; dens Indflydelse gaar efter min Opfattelse lige i modsat Retning; ligeledes forekommer det mig, at Sandormens Virksomhed kun i meget ringe Grad kan sammenlignes med Regnormenes.

Regnormenes Rør er saa vidt vides altid lodrette, simple Gange, aldrig hesteskoformede: Regnormene er endvidere ingenlunde sedentære Former som Sandormen, men forlader ofte om Natten deres Gange og kryber henover Jordoverfladen for derpaa senere at grave sig ned igen.

Ved Regnormenes Virksomhed findeles Jordpartiklerne, og Jordbunden paa-virkes i kemisk Henseende; dybere Jordlag løftes op til Overfladen, halvraadne Blade etc. trækkes ned i Boligerne og omdannes til Ekskrementer, hvorved Jordens Frugtbarhed øges; endelig bidrager de talrige Gange til Jordens Gennemluftning og til at lette Planterødderne Passagen.

Det er indlysende, at et Dyr, hvis Rør er hesteskoformet, og hvis Levevis er saa sedentær som Sandormens, er ude af Stand til i nævneværdig Grad at hæve dybere liggende Jordlag op til Overfladen. Gennem hesteskoformede Rør kan en saadan Hævning overhovedet ikke foregaa; man maatte nemlig i saa Fald altid kunne paavise Sidegange paa den hesteskoformede Hovedgang; noget saadant er

¹⁾ Botan. Tidsskrift T. 19, p. VIII.

²⁾ CHS. DAVISON: On the amount of sand brought up by lobworms to the surface [The geological magazine [3], vol. 8. 1891.

imidlertid aldrig iagttaget hos Sandormen. Ved Ormens Virksomhed bringes intet andet Materiale op end det, der fremkommer, naar den under sin Vækst forstørrelser sin Bolig eller formentlig fører Røret længere ned. At dette Materiale dog er for intet at regne mod de Kvantiteter, den daglig suger ned fra Overfladen, siger sig selv.

Ud fra den Viden, vi for Øjeblikket raader over, anser jeg det for nødvendigt at holde fast ved den ovenfor givne Skildring af Røret samt ved Opfattelsen af, at Ormen er yderst stavnsbunden, som Kendsgerninger, ved hvilke vi for denne Lokalitets Vedkommende ikke kan røkke; det vil da være indlysende, at Sandormen her ikke nær spiller den Rolle som Regnormene, naar Talen er om Hævning af dybere liggende Jordlag op til Overfladen.

Det er paa den anden Side ganske klart, at Regnormenes Evne til at trække raadne Plantedele ned i deres Gange og fortære dem der, meget vel lader sig sammenligne med Sandormens Opsugning af Overfladen med dens mikroskopiske Dyreliv; medens Jordbundens Frugtbarhed imidlertid øges ved Regnormenes nedad-dragende og fordøjende Virksomhed, nedsætter Sandormen ved samme Vesterhavs-Vadens Rigdom paa organiske Stoffer; dette er en Følge af de ejendommelige Naturforhold, der hersker paa de Lokalteter, hvor Sandormen her lever.

Sandormens Ernæringsvirksomhed bestaar deri: gennem den ene af Rørets Aabninger at suge en større eller mindre Del af Vadens allerøverste Overflade i sig, væsentlig det Kvantum af Vadens Overflade, som svarer til Tragstens Volumen, fordøje Materialet og derpaa igen aflæsse det som Ekskrement paa Overfladen nogle Centim. fra det Sted, hvor det oprindelig laa: Resultatet heraf bliver altsaa, at Vadens i modsat Fald, bortset fra Bølgeslaglinierne, glatte Overflade dækkes med talrige 4—6 Centim. høje Tuer.

Staar man paa det Tidspunkt, da Flodbølgen kommer, ude i *Arenicola*-Bæltets yderste Rand, ser man Bølgen vælte Tuerne; de glider ud, og der hvor Sandvaden før afgav et nubret Udseende, bliver den nu glat. Samtidig iagttager man, at Flodbølgens inderste Rand farves sort; jo større den Strækning er, over hvilken Bølgen har vandret, og jo mere Ler og organisk Materiale Tuerne indeholder, des bredere er Slambræmmen. Iagttager man nøjere Maaden, hvorpaa Bølgen behandler Tuerne, ser man, at det, den under disses Omstyrten griber, er de mørkere Partikler, hvorimod Sandet bliver liggende. Resultatet bliver derfor en Sortering af Materialet, saaledes at de lettere og finere pulveriserede Dele flyttes indad med Bølgen, hvorimod de grovere Partier, Sandet, bliver liggende. Idet jeg gaar ud fra, at en glat Flade ikke vilde frembyde de Angrebspunkter for Flodbølgen som en nubret Flade, skønner jeg ikke rettere, end at Sandormen ved sin ekskrementerende Virksomhed netop hindrer en Forbedring af Vadernes Bundarter. Sandormen er efter min Opfattelse en Material-sorterende Faktor, ved hvis Virksomhed de i Vaden aflejrede Lerpartikler og organiske Stoffer gøres mere transportable; derved bevarer Sandvaden sin Karakter som Sandvade, og Mulighederne for Marskdannelse i *Arenicola*-Bæltet nedsættes. Paa Grund af de ganske forskellige

Naturforhold, der hersker paa de forskellige Lokaliteter, hvor Regnorme og Sandormene paa Vaderne arbejder, bliver altsaa Resultaterne af Ekskrementeringsprocesserne lige stik modsatte.

Hvad der i høj Grad taler for Rigtigheden af den her fremsatte Anskuelse er Paavisningen af, at Sandkornenes Størrelse overalt paa Vaden tillager nedad. Jeg har iagttaget dette Fænomen ved Gravning saavel nær Søren Jessens Sande som paa Fanøs nordøstlige Hjørne nær Sejllobet; ca. 20 Centim. nede bestaar Vaden af langt grovere Sand end i Overfladen, og den nederste Del af *Arenicola*-Rorene ligger nede i saa groft Grus, at dette umuligt vilde kunne passere Dyrets Tarmkanal. Jeg stod længe uforstaaende over for dette Forhold, men tror, at min Opfattelse af Sandormens Betydning for Vadens Bundarter giver den rigtige Forklaring herpaa.

Naar man tidligere har ment, at Sandormens Virksomhed paa Vaderne ganske svarede til Regnormenes i Mulden, skyldes dette øjensynlig en Mangel paa Kendskab dels til Rørets Bygning, dels til de paa Lokaliteten herskende Naturforhold. Davison (l. c.) har set Tuernes Omstyrting, men ikke forstaaet Fænomenets geologiske Betydning.

Paa Steder, hvor Sobunden altid er overdækket med Vand, og hvor Sandormens Ror i Følge GAMBLE og ASHWORTHS Udsagn skal være lige, er det vel muligt, at Ormen spiller en lignende Rolle som Regnormene; paa Vaderne derimod ikke.

Den Slam- eller Slikbræmme, som af Flodbølgen føres ind imod Land, kommer efter at have passeret *Arenicola*-Bæltet for en stor Del ind i *Corophium*-Bæltet; her gribes Slikpartiklerne, som ovenfor omtalt, af de tallose *Corophium*-Antenner, trækkes ned i Gangene, fortæres, blandes med Slim og anvendes til Beklædning af Gangenes Sider. Resultatet heraf er, at Slikken opsamles, hvorefter atter følger, at der ved *Corophiernes* Virksomhed opstaar et Marsklag. Dette Lag, der er rødbrunt af Farve, maaler paa Sandvaderne kun faa Centim. i Tykkelse. I Bæltets inderste Del bidrager de blaagronne Alger til Tykkelsesvæksten, og længst inde er Jordbunden tilstrækkelig præpareret, til at Landets højere Flora kan fæste Bo. Jeg formoder, at den største Del af den saaledes dannede Slik vil lægge den første Grund til Sandmarsken. Uden Kendskab til *Corophiernes* Levevis forstaar man overhovedet aldeles ikke Maaden, hvorpaa Marskdannelsen opstaar. Den første og mærkelig nok vistnok ogsaa den eneste, der har haft Øje herfor, er Vandbygningsdirektør E. R. GROVE. I sit fortræffelige Arbejde: „Naturen paa Slesvigs Vestkyst“ (l. c.) gør han opmærksom paa, at der maa findes en slikbindende Faktor, som hindrer det Vand, der sidst løber af en tilslemmet Flade, i at tage Flodbølgens allejrede Slikmateriale med sig. Endvidere paaviser han, at denne Faktor netop er *Corophierne*. Han fremhæver (p. 158), at Vandet med Slikpartiklerne suges ind og ud af de tallose *Corophium*-Huler (50—100 paa en Kvadrattomme), at Dyrene fastholder Slikken og blander den med Slim. Herved bevirkes, at Slikken taaler at blive udsat for Vandets Bevægelser, uden at den derfor blandes med det; netop i dette Forhold søger Grove Forklaringen af, at den paaførte Slikmasse bliver liggende, og at Marskdannelsen overhovedet opstaar. Ud fra sit indgaaende Kend-

skab til Marskdannelsen ved den slesvigske Vestkyst — større vistnok end nogen senere Undersøgers — fremhæver Grove en Række karakteristiske Bygnings- og Aflejningsforhold, der kun kan forstaas ud fra de af ham fremførte Anskuelser.

GROVE gør endvidere opmærksom paa, at Marsken kun vokser i Tiden fra Marts til September. Grunden hertil skal efter ham være den, at Corophierne om Efteraaret gaar ned i den aargamle Slik, hvor de overvintrer; samtidig tiltager Slikken i Fasthed; først i det følgende Foraar viser Corophierne sig igen, og en ny Tilslikning begynder. Paa Grund af den uensartede Vækst opstaar der Aarringe, der særlig markeres af *Corophium*-Hudene (p. 159); cfr. Dr. TH. MORTENSENS Angivelse om hele „Bunker“ af *Corophium*-Hude (p. 58).

I en Efterskrift til Groves Afhandling bestrider VAUPELL Groves Opfattelse af Slikdannelsen og siger p. 181, at Groves „Theori om Slikdannelsen, der hovedsagelig skulde udføres ved amphipode Krebsdyr, vil vel næppe let kunne skaffe sig Anerkendelse i Videnskaben“. Iøvrigt fremhæver VAUPELL, at de lagtagelser, hvorpaa Grove søger at begrunde sin Theori, vil have mere blivende Værd.

Inden jeg undersøgte Vadedannelsen ved Fanøs Kyster, var jeg velkendt med Groves Afhandling. Da nu Corophierne, mig bekendt, overalt mangler paa Fanøs Vestkyst og saavidt jeg kan skønne ingenlunde er dominerende langs Øens Østkyst (Strækningen fra Sønderho og til Skraanbjerg er mig dog ubekendt), og da endvidere det Bælte, hvori Corophierne optræder paa Nordkysten, ingenlunde er bredt, var det mig ud fra mine lagtagelser paa Fanø umuligt at slutte mig til Groves Anskuelser. Jeg var vel klar over, at Corophierne, som ovenfor omtalt, bandt Slikken; da Sliklaget i *Corophium*-Bæltet paa Sandendevaden kun var faa Centim. tykt og hvilede paa Sand, og da det endvidere var gennemvævet af blaagronne Alger, var jeg baade ude af Stand til at iagttage Aarringe og til at forstaa den Rolle, som Slimafsondringen har for Slikbindingen. Jeg var derfor nærmest tilbøjelig til at betragte Groves Angivelser om Corophiernes Betydning for Marskdannelsen som ikke lidt overdrevne. Fra Fanø rejste jeg imidlertid op til Nymindegab og begav mig derfra ud paa Tipperhalvoen, hvor jeg efter MORTENSEN vidste, at der fandtes vidtstrakte *Corophium*-Vader. Jeg var saa heldig at komme paa et Tidspunkt, da den milevide *Corophium*-Vade „Værnsande“ laa fuldstændig afdækket og alle Loer torlagte. Jeg havde da Lejlighed til at færdes over Flader, der saa langt Øjet kunde række var beboet af ligesaa utallige som utrolige Mængder af Corophier; jeg havde Lejlighed til paa alle væsentlige Punkter at bekræfte Groves Opfattelse. Kun paa eet Punkt fandt jeg en betydelig Afvigelse, der dog ingenlunde afkræfter Groves Paastande. Det var mig ikke muligt i det af Corophierne dannede Sliklag at paavise Aarringe; Sliklaget hviler ogsaa her paa Sand og er kun faa Centim. tykt; det gaar dog nedadtil jævnt over i det underliggende Sand. Den nærmere Redegørelse af de hermed sammenhængende Forhold staar i nøje Forbindelse med en udførlig Fremstilling af hele Tipperlands geologiske Udvikling; paa mange Punkter er denne fortræffelig fremstillet af RAMBUSCH; dog synes

det, som om en bestemt Fase i Udviklingen ganske er undergaaet den Kommissions Medlemmer, som havde sat sig til Opgave at udrede Ringkøbing Fjords og dens Dannelsesmaades Historie. De synes ikke at have haft noget Kendskab til GROVES Arbejder eller at have haft Øje for den gennemgribende Betydning, Corophierne har haft for Forvandlingen af Tippeternes oprindelige gølge Sandørkner til Danmarks frodigste Græsgange. Jeg haaber senere at kunne vise, at der i Tippeternes Udviklingshistorie har været et Stadium, da Landet kun har været en mægtig *Corophium*-Vade; længst imod Vest er dette Stadium forlængst passeret, men paa den østlige Side holder det sig endnu; Loerne er Resterne af de gamle *Corophium*-Vader, der endnu om Vinteren og ved Højvande staar under Vand. Over deres vidtstrakte Flader findes hist og her, pletvis forekommende, uddøende *Corophium*-Kolonier, men Sporene af deres Virksomhed kan være meget synlige. I det Marsklag, som Corophierne samler, fæster Planterne Bo; jeg betvivler, at disse uden Corophiernes Hjælp i Lobet af knap 200 Aar vilde have været i Stand til at skabe denne Ørken, som Tipperne den Gang var, om til en frodig Græsgang.

Efter mine Iagttagelser paa Tipperne er jeg vel tilbøjelig til at slutte mig til Groves Anskuelse, men skulde dog tro, at han, paa andre Dyrs Bekostning, noget vel ensidigt har fremhævet Corophiernes Betydning for Marskdannelsen. Da jeg imidlertid ikke kender Groves Lokalteter, og da Marskdannelsen efter det Kendskab, jeg foreløbig har, ingenlunde nødvendigvis synes at foregaa ganske paa samme Maade, kan Groves Iagttagelser for hans Lokalteters Vedkommende meget vel være korrekte.

Det synes ikke at have staaet klart for Grove, at Slikken ved Corophiernes Virksomhed gennemekskrementeres; Paavisningen heraf er, som vi senere skal se, ikke uden Betydning, naar Talen bliver om at indordne Marskdannelserne under de gangse Betegnelser for de i vor Tid opstaaede Jordarter.

2. Slik-Vaderne.

Den Slikvade, som findes i Bugten øst for Nordby (se Fig. 1), har Prof. WARMING gentagne Gange omtalt¹⁾. Da han intet nyt har at meddele her, hvad angaar Planternes Betydning med Hensyn til at gribe og fastholde de af Floden tilførte fine Slikdele, henvises herom til de anførte Steder.

Om Dyrelivet paa Slikvaderne skal jeg derimod meddele følgende.

Medens Dyrene ved alle de Landvindingsprocesser, hvor det aflejrede Materiale bstaar af Sand, ubetinget spiller en langt større Rolle end Planterne, træder de derimod overalt, hvor det oprindelig aflejrede Materiale er Slik, tilbage i anden Række; Slikken samles og Marsken opbygges aldeles overvejende ved Planternes Hjælp.

¹⁾ Videnskabelige Meddelelser 1890; Botanisk Tidsskr. Bd. 19 (1894) og Bd. 25 (1902).

Saavidt vides findes der udenfor *Zostera*-Bæltet intet særligt landvindende Dyrebælte; et saadant har jeg forgæves søgt paa de skraanende, graa Slikvader, der trolægges ved lavesie Ebbe, og som danner Begyndelsen til Slikvaderne, i alt Fald om Fanø. Det synes, som om den yderst nde levende sliksamlende Organisme alene er Bændeltangen.

Slikvaderne er en ugunstig Lokalitet for Havets Dyreliv; kun de færreste kan trives i *Salicornia*-Regionen, og af det rige Dyreliv, der ellers holder til i *Zostera*-Regionen ved vore Kyster, findes her kun svage Spor; de fastsiddende Former mangler næsten alle — *Zostera*ens Blade er altid rene. Ogsaa det svømmende og krybende Dyreliv er ringe; talrigst er Krabberne af Slægten *Hyas*; de findes særlig paa de ned mod Loerne (Prilerne) skraanende Flader; her har de gravet deres Huler og her findes de løbende hen over Slikken. Under Bændeltangen skjuler en Del Flyndere sig; *Arenicola*en mangler eller er sjælden; pletvis kan den optræde i større Antal, men hører aabenbart ikke hjemme under tæt Vegetation. Den stærkest repræsenterede Gruppe er Bløddyrerne, af hvilke de vigtigste Former er *Mytilus edulis* L., *Pontolimax capitatus* O. F. M., *Littorina littorea* L. samt *Hydrobier* og *Rissoer*. Af disse findes de to forstnævnte overvejende i *Zostera*-Bæltet, men dog ogsaa paa de graa, vegetationsløse Strækninger; de to sidstnævnte findes vistnok i lige Grad spredte over alle Bælter i Slikvaderne.

Blaamuslingerne, der kun findes i smaa Eksemplarer, ligger sammenspundne i pølseformede Klumper, hvortil Blæretangen ofte sidder fæstet. Littorinerne er spredte over hele Vaden og drager deres brede, slyngede Spor hen over den bløde Slik. *Pontolimax*'erne optræder til Tider i uhyre Mængder og skal kunne farve Vaderne sorte. Den synes efter mundtlige Angivelser af HARTZ og Prof. WARMING at være en Forsommerform; paa de i Juli 1903 undersøgte Lokalteter var den kun sparsomt til Stede.

Hydrobierne (under dette Begreb indbefattes ogsaa *Rissoa*) er spredte over hele Vaden; i *Zostera*-Bæltet kryber Dyrene baade ved Flod og Ebbe omkring paa Vegetationen, fordi der her til enhver Tid er lidt Vand til Stede; inde i *Salicornia*-Bæltet har de derimod deres Liv inddelt i en Flodtid, hvori de kryber om, og en Ebbetid, hvori de garderer sig mod Tørken, afventende ny Flodtid. En stor Del sætter sig fast paa Salicorniernes yderste Grenspidser, kitter Mundingerne af Husene fast til Planten og afventer her selv i den stærkeste Solhede Vandets Komme. En endnu større Del graver sig ned i Slikken, men altid saaledes, at Skalmundingen gennem et Hul staar i Forbindelse med Omverdenen. Derfor har Slikken mellem Salicornierne i Ebbetiden et ganske gennemhullet Udseende. Luften har gennem Hullet fri Passage ind til Dyret. Naar da Vandet kommer, lukkes Luftblæserne for en kort Tid inde i Skalmundingen, men de udstødes snart, hvorpaa Omkrybningen begynder. I begyndende Flodtid høres overalt paa Slikvaderne en uafbrudt knitrende Lyd, fremkaldt af de tallose Luftblæser, der er blevne hængende i Hullerne, og som springer, naar Vandet kommer. En stor Del

Hydrobier findes oppe i den færdige Marsk; de er her utvivlsomt komne for højt op, hidførte af Flodbølgen under Højvande; Hovedmassen dør rimeligvis; tit er Jorddunden ganske dækket med hvide *Hydrobia*-Skaller.

Undersøges Slikken mikroskopisk, synes den overvejende at bestaa af dødt Materiale, indeholdende Diatomeer, Cyster, Huse af Tintinnider, blaagrønne Alger etc. Dyrelivet er mærkelig ringe. Det studeres bedst paa Materiale, der er indsamlet ved at trække Planktonnettet gennem *Zostera*'en; det bestaar vistnok overvejende af strandet Plankton blandet med en paa Lokaliteten hjemmehørende artfattig Fauna: Ostracoder, Copepoder, særlig *Canthocamptus*-Arter, en Del Nematoder, Planarier og talrige Oligochæter.

Da Sneglene af alle ovennævnte Dyreformer øjensynlig spiller den største Rolle paa Slikvaderne, var det ønskeligt, at disses Levevis her blev nøjere studeret. For den, der ikke bor derovre, er dette en meget vanskelig Sag. Angaaende Ernæringen tør kun siges, at Hydrobierne antagelig æder de paa Vadens Overflade strandede Alger¹⁾; hvorvidt Littorinerne, der forøvrigt angives at være Rovdyr, her gør det samme, faar staar hen. Man maatte vente, at der i Forplantningsperioderne kunde paavises enorme Mængder af Ægkapsler; saadanne er dog endnu ikke set.

Jeg dannede mig i sin Tid den Opfattelse, at Slikvadernes Myriader af Littoriner og Hydrobier udelukkende bestod af Materiale indført med Bølgerne, og som, trængte ud af deres egentlige Udbredningsomraade, herinde vegeterede en kort Tid før derpaa at gaa til Grunde. Navnlig havde jeg tænkt mig, at der om Vinteren vil finde en alm. Bortdøen af Snegle Sted, særlig paa saadanne Tidspunkter, hvor Vaderne frøs. Om Foraaret vilde der da finde en Invasion Sted af alle de Individer, der nærmere ved Vadens Yderrande havde kunnet overvinde paa dybere Vand. Jeg formoder, at denne Anskuelse stadig indeholder en Del rigtigt, men tilføjer, at den afkræftes af den i Dec. 1903 paaviste Kendsgæring, at der paa den frosne Vades Overflade laa tallose, halvt nedgravede Littoriner og Hydrobier, der efter at være bragte hjem hurtigt kom til Live igen. Hvorlænge Dyrene kan taale at fryse, faar iøvrigt staa hen.

Slikvadernes Dyreliv i geologisk Henseende.

Som ovenfor berørt spiller Dyrene som landvindende Faktorer paa Slikvaderne en langt mindre Rolle end Planterne. Det er her Planterne, der aldeles overvejende er sliksamlende og marskdannende. Dog bidrager Snegleslimen vistnok en hel Del til at holde paa Slikpartiklerne. Tager man to Skaale og lader Slik bundfælde sig i dem begge, sætter man dernæst Snegle i den ene men ikke i den anden, ser

¹⁾ Paa Overfladen af Slikvaden findes ikke faa Alger foruden blaagrønne, f. Eks. *Ectocarpus littoralis*, ofte i store Mængder, *Enteromorpha intestinalis* og *E. clathrata* o. a.; desuden lever her mange Diatomeer (se det følgende). Selv i Slutningen af December kan mange Alger findes ganske friske. Paa Kvellerbund fandtes ligeledes i December brune Overtræk, der bestod af uendelige Mængder af Diatomeer, hvoriblandt mange levende (se i det følgende. E. W.).

man, at Slikkens Overflade i den Skaal, der har Snegle, hurtig bliver slimet og viser større Sammenhængskraft end Overfladen i den Skaal, hvor Sneglene ikke findes. Før at forstaa, at Snegleslimen virkelig har sliksamlende eller snarere slikfæstnende Betydning, maa man erindre, at Hydrobier og Littoriner findes i Millioner, og at deres Spor lader sig paavise overalt.

Undersøger man nærmere Vadens Overflade særlig i Vandpytterne og i Ebbe-tiden, ser man, at Overfladen er dækket med tallose pølseformede, en Millim. lange, rødbrune Legemer. Nærmere beset viser det sig, at disse Legemer er Ekskrementer; uafhængige af hinanden gjorde Prof. WARMING og jeg i to paa hinanden følgende Dage ganske samme lagtagelse. Ved Forsøg med Hydrobier og Littoriner i Skaale forvisser man sig om, at det er disses Ekskrementer, man har for sig. Man bliver klar over, at hele Vadens Overflade i Virkeligheden er et Ekskrementlag; ved en mikroskopisk Undersøgelse af Vadens dybere Lag kan man ogsaa her finde de tallose, formede Smaalegemer. Det er ikke for meget sagt, at alt det af Havet opskyllede Materiale undergaar en Ekskrementeringsproces, ved hvilken det i alt Fald for en Tid omdannes til formede Ekskrementboller; heri ligger formentlig Dyrelivets største og hidtil ikke forstaaede Betydning.

Sammenligner man Resultaterne fra Undersøgelserne over Sandvade og Slikvade med hinanden, ser man, at det af Havet opskyllede Materiale, hvad enten det er Sand eller Slik, undergaar en Ekskrementeringsproces, hvis Resultat er af noget forskellig Natur.

Ved den Ekskrementering, Materialet undergaar ved Sandormen, bliver Resultatet kun, at dette underkastes en Sortering, der har til Følge, at de rene Sandvader uden eller de kun med lidt Slikmateriale blandede Vader opstaar. Paa Grund af Sorteringen flyttes Hovedmassen af Slikken indad og samles i et Bælte nærmere Land.

Ved de Ekskrementeringsprocesser, som Materialet derimod undergaar dels i *Corophium*-Bæltet, dels over alle Slikvader, gores i begge Tilfælde Begyndelse til Marskdannelsen. Geologisk set hører denne derfor ind under Begrebet *Gytje*; jeg skønner derfor ikke rettere, end at Slik-Marsken, at domme efter den ved Nordby, vistnok overvejende kan betragtes som *marin Strandgytje*.

Jo mere urolige de Forhold er, hvorunder Slikallejringen foregaar, og jo mindre den allejrede Slikmængde i det hele er, des mere er ogsaa Assistance fra Organismernes Side nødvendig, for at Markdannelserne kan komme i Stand (Sandvader); hvor Slikken derimod allejres under rolige Forhold, og hvor Slikmængden er stor, vil Marskbunden antagelig opstaa ved simpel Allejring af Flodbølgens medførte Materiale (Slikvader); organisk Assistance ved denne Allejring er slet ikke nødvendig; men da en saadan ydes hovedsagelig ved Planternes sliksamlende Evne, men ogsaa til Dels ved Dyrenes Slimafsondringer, sker Tilvæksten hurtigere end, hvis denne ikke fandtes.

Den skarpe Modsætning, som findes mellem Sandvaderne ved Nordenden af Fanø og Slikvaderne („Søjorden“, „Næs-Søjord“) øst for Nordby (se Fig. 1), eksisterer naturligvis ikke alle Vegne. Der kan selvfølgelig være jævne Overgange mellem Sand- og Slikvader, hvorpaa de oven for omtalte Vader ved Sønderho afgiver et Eksempel, og der findes Vader, som ere en Blanding af Sandvade og Zosteravade. Det hosstaaende Fotografi (Fig. 3) viser dette; det er fra Büsum i Ditmarsken, taget ved Ebbetid; det viser dels vanddækkede Lavninger, i hvilke der er Sandormeskud og forresten lever Corophier og mange andre af Sandvadernes Dyr, dels Partier, som



Fig. 3. Blandet Wade ved Büsum i Holsten. Fot. af E. W. Aug. 1901.

ligger en ubetydelig Kende højere og ikke er vanddækkede, i alt Fald ikke af nogen større Vandflade, og som paa Billedet er mørkere; disse er nemlig dækkede af *Zostera nana* og *Ruppia* og her mangler Sandormeskuddene næsten ganske. Skønt Bunden i Flodtid dækkes af flere Fod Vand, er dog disse smaa Forskelligheder i Bunden tilstrækkelige til, at Organismerne fordele sig pletvis over den efter de forskellige Fordringer, som hver især stiller; Planterne fæste sig paa de lidt højere Dele, der længere Tid er tørre, og som de vel ogsaa selv har hjulpet med til at højne, og de synes herfra at fortrænge Sandormene, maaske fordi disse ikke finde Bunden gunstig der, hvor Planternes Rødder og Rodstokke gennemvæve den.

3. Højsandene; Sand-Algerne.

Nordvestenden af Fanø dannes, som omtalt, af en meget stor, plan Sandflade, Søren Jessens Sande, hvis Bredde paa det bredeste er over halvanden Kilometer. Jeg har omtalt den 1893 i Botan. Tidsskr., Bd. 19. Jeg anførte her, at den største og yderste Del af den tilsyneladende er aldeles uden Plantevækst, og først langt inde mod Klitbræmmen eller Grønningen optræder Kveller, Andel, Strand-Kvik og andre Planter. Jeg tilføjede imidlertid følgende: „dog bemærkedes tilfældigt i Salicorniabæltet, at ved at skrabbe det allerøverste, maaske 1—2 mm. tykke Sandlag af, kom et blaaliggrønt Lag tilsyne, der indeholdt følgende Phycochromeer: Hvor vidt dette „grønne Sand“ strækker sig, blev ikke undersøgt Som senere skal omtales fandtes det ogsaa ved Langslaade Rende, desuden har jeg set det ved Hornbæk Plantage, ..., og Stud. mag. F. K. RAVN har fundet det ved Lønstrup og Blokhus; rimeligvis er det udbredt ved alle vore Sandkyster“. —

Jeg har senere haft Lejlighed til at finde og paa forskellige Steder omtale denne ejendommelige Forekomst af Alger i Sand („grønt Sand“) ved vore Kyster, og jeg kender nu dette Fænomen fra følgende Steder paa Halvøens Vestkyst: Amrum, langs hvis Vestkyst ligger den omtr. 9 km. lange og paa det bredeste over 2 km. brede Kniep Sande; Romø, paa de langs Vestkysten i hele Øens Længde liggende Sandflader, der kaldes Juvre Sande i Nord og Hafssande i Syd (tilsammen 14 km. lange og ca. 2—3 km. brede); Manø; Fanø; Skallingen; Langslaade Rende n. f. Blaavand; Henne Strand; Agger-Tangen; Lønstrup; Blokhus; Tannishus; Kandestederne og Skagen, — altsaa langs hele Strækningen fra Amrum til Skagen. Desuden omtaler Dr. TH. MORTENSEN Alger i Sandet ved Ringkøbing Fjords sydvestlige Dele¹⁾. Paa Kattégatkysten har jeg fundet det ved Hornbæk, og OVE PAULSEN omtaler det, 1898, fra Anholt²⁾. Ved Østersøen har jeg set „grønt Sand“ paa Langeland. Det kan dernæst nævnes, at REINKE 1903 omtaler Forekomsten af Alger i Sand ved Kieler Fjord³⁾. I nyeste Tid er jeg blevet opmærksom paa, at langt længere tilbage i Tiden er dette Fænomen blevet set og omtalt, nemlig af VAUPELL; han skrev 1855⁴⁾ om Vesterhavskystens Vater, at her findes *Enteromorpha*, *Oscillatoria* og Diatomeer, hvilke forekomme i stor Mængde. Her kan ogsaa mindes om HOFMAN BANGS Undersøgelse over det Inddæmmede ved Hofmansgave⁵⁾.

Algelaget ligger sjældent lige op til Overfladen af Sandet, og disse Sande har derfor omtrent Sandets sædvanlige Farve; men det kan ligge saa tæt under Over-

¹⁾ Rambusch: Ringkøbing Fjord, S. 61.

²⁾ Botan. Tidsskr., XXI, p. 268.

³⁾ Reinke: Streifzüge. 1903.

⁴⁾ Tidsskrift for populære Fremstillinger af Naturvidenskaben, S. 272.

⁵⁾ De usu confervarum in oeconomia naturæ, Hauniæ 1818, og i D. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skrifter, Bd. 2, S. 207—20 med 1 Tavle.

fladen, at der kun behøves et let Rids med en Stok i denne, for at man skal kunne faa en blaaliggrøn Fure frem. Oftest har Sandfladerne dog ikke ganske nøje Sandets Farve, men dette ser ud, som om der var blandet brunligt eller graabrunt Ler ind i det, eller det har en svag grønligbrun Tone. Det kan ogsaa være mere eller mindre hvidplettet, som Billedet (Fig. 4) viser, hvortil Grunden formodentlig er Saltudskilning i tørt Vejr. Det af Alger gennemvævede Sand er fastere at træde paa end andet Sand, og selv om Foden trykker sine Mærker i det, saa kan der dog næsten være som en fast Skorpe lagt hen over Fladen. Dette træder især frem, naar Overfladen er bleven ødelagt enten maaske derved, at Havet i nogen Tid har



Fig. 4. Fotografi af en Sandflade vest for Mano. Fot. af E. W. Juli 1903.

staaet oppe over Fladen, og Bølgeslaget mere eller mindre har gravet i den, eller derved, at Vinden har kunnet komme til at rive den op; man kan nemlig finde Sandfladen saaledes opreven som Billedet viser, hvor der mellem de fastere, paa Billedet plettede og algedækkede Flader, er andre Steder, hvor Skorpen er fjærnet, og Foden træder i et blødere Sand. Billedet viser, hvorledes de fastere Partier staaer med en bestemt, næsten skarp Kant over for de andre.

Sandalgerne danner i Almindelighed kun et 2—3—5 mm. tykt Lag. Under dette følger da Sand med almindelig Sandfarve eller undertiden „sort Sand“, som nærmere skal blive omtalt nedenfor. Ikke sjældent er Algelaget da i sin underste Flade begrænset af et meget tyndt, fremtrædende brunrødt Sandlag, hvis Farve formodentlig skyldes Jerntveitte. Brækkes Sandet med Algelaget over, ses sædvanlig mørkegrønne Traade af de blaagronne Alger, som opfyldte det, rage frem.

Det kan hende sig, at Algelaget kan ligge under et Sandlag paa nogle Millimetres Tykkelse eller endog, at man finder det meget dybere, ligesom der ogsaa, men sjældent, kan findes to Lag, baade et Overfladelag og et dybere liggende. I disse Tilfælde er det formodentlig ny Sandflugt eller Tilskylning af Sand fra Havet, som har begravet Algerne, saa at de endnu ikke have faaet Tid til at vokse op gennem Sandlaget og naa ud til Overfladens Lys.

Jeg har indsamlet mange Prøver af dette Sandalgelag, fordi jeg maatte antage, at det spiller en stor Rolle i Fladernes eller det paagældende Strandbæltes Naturhistorie, specielt i geologisk Henseende derved, at det binder Sandkornene sammen og modvirker Sandflugt. Det er utvivlsomt af stor Betydning for Grundlæggelsen af Sandmarsk („Grønninger“). Jeg har haft det Held at kunne faa dem undersøgte og Algerne bestemte dels af Dr. KOLDERUP ROSENVINGE, dels, i senere Tid, af Dr. JONS. SCHMIDT, og da det viste sig, at Sandalgelaget tillige indeholdt en Mængde Diatomeer, paatog Cand. polyt. ERNST ØSTRUP sig Bestemmelsen af disse. Jeg meddeler her Resultaterne af disse Undersøgelser. Der viser sig en ikke ringe Forskel mellem de to Grupper af Planter, paa den ene Side Diatomeerne, paa den anden Side alle de andre; thi medens Diatomeerne er til Stede i meget stort Artsantal — saa stort, at der f. Eks. i en enkelt lille Prøve fandtes ikke mindre end o. 50 Arter — og tillige alle Lokalteter fremvise en Mængde Individuer, er de blaagrønne Alger og de andre Alger kun til Stede i et forholdsvis ringe Antal Arter, for Blaagrønalgerne Vedkommende omtrent kun tyve, og af andre Alger er Antallet meget ringere; tillige er der i hver Prøve oftest kun en eller nogle faa Arter, som fremherske, og de andre er sparsomt til Stede; Diatomefloraen er altsaa meget artsrig, Blaagrønalgerne meget artsfattig. Af Chlorophyceerne har jeg kun meget ufuldstændige Bestemmelser; der vil utvivlsomt kunne paavises en hel Del, navnlig findes utvivlsomt en Del Arter af *Chlamydomonas*. Man kan mange Steder, navnlig tror jeg ved Kattegats og Østersøens Kyster, finde grønt Sand, der ikke er skorpeagtigt sammenhængende som det, der bindes sammen af Blaagrønalgerne, og i dette er Chlamydomonader talrigt tilstede, medens Blaagrønalgerne mangle eller er i ringe Antal.

Det skorpeagtigt sammenhængende Sands Korn bindes derimod sammen af de Slimskeder, som de fleste af de optrædende Blaagrønalger besidde, og hvis Slim hos den overvejende Del er henflydende. Det Sand, der bindes sammen og farves af Blaagrønalger, gør Indtryk af at være lerblandet, og naar f. Eks. Prof. REINKE flere Steder taler om slikblandet eller lerholdigt Sand, maa jeg i nogle Tilfælde antage, at der slet ikke har været Ler eller Slik til Stede, men Blaagrønalger.

De blaagrønne Alger, som Dr. SCHMIDT fandt i de i nyeste Tid undersøgte Prøver er sammenstillede i omstaaende Liste, hvor Kolonne 1 betegner Skagen; 2 Skallingen; 3 Søren Jessens Sande; 4 Sønderho Øststrand; 5 Sønderho Veststrand; 6 Manø; 7 Romø; 8 Ristinge paa Langeland.

	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Anabæna torulosa</i> (Carm.) Lagerh.	+
— <i>variabilis</i> Kütz.	+	+	..	+
<i>Anacystis Reinboldi</i> Richt.	+	+	..	+	+	+
<i>Calothrix scopulorum</i> (W. & M.) Ag.	+	..	+
Chroococcaceæ	+	+	..	+	+
<i>Gloeocapsa</i> sp.	+	+
<i>Hydrocoleum Lyngbyanum</i> Kütz.	+	+	?	..
<i>Hydrocoryne arenicola</i> Johs. Schmidt	+
<i>Lyngbya æstuarii</i> (Mert.) Liebm.	+	+	+	..	+	+	..
<i>Merismopedia</i> sp.	+	..	+	..	+	+
— <i>affixa</i> Richt.	+
<i>Microcoleus chthonoplastes</i> (Fl. Dan.) Thur.	+	+	+	..	+	+	..
— <i>tenerrimus</i> Gom.	+
<i>Nodularia Harveyana</i> Thur.	+	+
<i>Oscillatoria amphibia</i> Ag.	+
— <i>brevis</i> Kütz.	+	..	+
— — <i>var. Neapolitana</i>	+
— <i>chalybea</i> Mertens	+	+
— <i>princeps</i> Vanch.
<i>Phormidium fragile</i> (Menegh.) Gom.	+
— sp.	+
<i>Spirulina subsalsa</i> Ørst.	+	+	+	+	+	+	+
— <i>tenerrima</i> Kütz.	+	+	+	+	+
<i>Beggiatoa</i> sp.	+
Peridineæ o. a. Flagellateæ.	+	+

Dr. SCHMIDT bemærker, at han kun har bestemt ganske utvivlsomme, fuldt udviklede og fuldstændige Eksemplarer, og udeladt alle mindre sikre, af hvilke der var flere.

Desuden har Dr. ROSENVINGE fundet *Lyngbya confervoides*, *Oscillatoria nigroviridis* og *O. tenuis* og af Purpursvovlbakterierne *Merismopedia* (formodentlig *M. littoralis* [Ørsted] Rabh.); endvidere af Grønalger: *Ulothrix* sp., *Chlamydomonas*-Arter og sterile *Vaucheria*-traade; yderligere optræder *Englema* og af Peridineer en *Glenodinium*. REINKE kender Algelaget, men synes kun at vide, at *Anacystis Reinboldi* optræder i det (se f. Eks. Streifzüge p. 152).

De nævnte Alger maa for den overvejende Del anses at høre hjemme i den salte Sandbund; men nogles egentlige Opholdssted er dog anden Steds, saa at de snarest maa anses for tilfældigt indblandet i Sandet, f. Eks. Planktonalgen *Nodularia spumigena*, der af og til forefindes. I December Maaned, da Vadderne for en Del var dækkede af Is, og Sandenes Bund haardfrossen i indtil 10 Ctm.s Dybde, fandtes Algerne ganske levende og friskgrønne i den frosne Bund.

Forinden de i mine Prøver i nyeste Tid af Dr. Schmidt fundne Alger, der opførtes paa foranstaaende Liste, har han meddelt mig følgende Oversigt over tidligere i Sand fundne Arter fra de angivne Lokalteter¹⁾:

1. *Hydrocoleum lyngbyaceum* Kützing var. *rupestre* Kütz: Hofmansgave (Hofman Bang); Højer i Sønderjylland (Rosenvinge); Anholt (Ove Paulsen).

2. *Hydrocoleum glutinosum* (Ag.) Gomont: Hofmansgave (Lyngbye, Hofman Bang, Carol. Rosenberg), Kastrup (Liebmann).

3. *Microcoleus chthonoplastes* (Hofman Bang) Thuret: Højer (Rosenvinge), Fanø (Raunkiær), Skallingen (Warming), Nyminde (Th. Mortensen), Anholt (Ove Paulsen), Sidinge i Odsherred (Herb. Hafn.), Odensefjord (Lyngbye, Hofman Bang, Ørsted, Th. Holm), Kastrup (Johs. Schmidt). — (Se iøvrigt JOHS. SCHMIDT: Danmarks blaagrønne Alger, p. 52, Noten).

4. *Microcoleus tenerimus* Gomont: Nyminde (Th. Mortensen), Skallingen (Warming).

5. *Lyngbya æstuarii* (Mert.) Liebm. (Se Danmarks blaagrønne Alger, p. 59. Arten findes ved alle vore Kyster).

6. *Spirulina subsalsa* Ørsted: Højer (Rosenvinge), Fanø (Raunkiær), Skallingen (Warming), Nyminde (Th. Mortensen), Anholt (Ove Paulsen), Hofmansgave (Lyngbye, Hofman Bang, Ørsted), Kallebodstrand (Johs. Schmidt), Nakskovfjord (Th. Mortensen) og andre Steder (Schmidt l. c., p. 358).

7. *Anabæna variabilis* Kützing: Hjørthals (Rosenvinge), Skallingen (Warming), Anholt (Ove Paulsen), Amager, Boserup (Rosenvinge).

8. *Anabæna torulosa* (Carm.) Lagerheim: Nyminde (Th. Mortensen), Frederikshavn, Korshavn, Holbækfjord, Lammefjord, Bramsnæsvig (Rosenvinge), Odensefjord (Lyngbye, Hofman Bang), Limfjorden (Rosenvinge og Th. Mortensen), Vejlefjord, Fænøsund (Rosenvinge), Rødsand (Johs. Schmidt). — (Danmarks blaagr. Alger, p. 90).

9. *Nodularia Harveyana* (Thwait.) Thuret, Skallingen (Warming), Nyminde (Th. Mortensen).

10. *Nodularia spumigena* Mertens. Findes ofte i Sand ved Kysterne, men hører næppe hjemme her (er strandet).

11. *Calothrix scopulorum* (Weber et Mohr) [Ag.]. Forekommer af og til i daarligt udviklede Eksemplarer i Sandet, men hører næppe egentlig hjemme her.

Diatomeerne er Saltvands- og Brakvandsarter, saaledes som det jo var at vente. At de virkelig leve og befinde sig vel her, viser det store Antal levende, med Endochrom udstyrede, og bevægelige Individer, som optræder. Selv ved Vintertid findes mange levende Individer i de frosne Vaders og Sandes Overflade, hvad efterfølgende Liste A viser, der stammer fra Prøver samlede paa Fanø i Slutningen af December, og som, hvad alt er anført, er bestemte af Cand. E. ØSTRUP.

¹⁾ Se hans Oversigt over „Danmarks blaagrønne Alger“ (Cyanophyceæ Daniæ) i Bot. Tidsskr., 22., 1899.

Sandprover med Diatomeer fra Nordenden af Fano, 28. og 29. Dec. 1903.

Liste A:

1. Overflade af en blandet Sandorme- og *Corophium*-Vade ved Nordby.

Kun faa Diatomeer. Med Endochrom: *Navicula peregrina* Ehr. *Meniscus* Schum.

2. Brunligt Diatomé-Overtræk paa *Corophium*-Vade ved Nordby.

Med Endochrom fandtes: *Navicula humerosa* Bréb., *N. peregrina* Ehr. *Meniscus* Schum., *N. lanceolata* (Ag.?) Ktz. *phyllepta* Ktz.; *Stauroneis salina* W. Sm. Den mest fremtrædende med Endochrom er *Nav. peregrina* *Meniscus*. Brak- og Saltvandsformer.

3. Sand med Alger fra Søren Jessens Sande.

Følgende med Endochrom: *Achnanthes Lorenziana* Grun. var. *capitata* E. O.; *Caloneis brevis* (Greg.) Cl.; *Navicula cancellata* Donk. *subapiculata* Grun.; *N. cincta* Ehr.; *N. humerosa* Bréb.; *N. lanceolata* (Ag.) Ktz. *phyllepta* Ktz.; *N. pygmæa* Ktz.

Prøven tyder paa Brak- og Saltvand.

4. Sandprobe fra Søren Jessens Sande, meget rig paa Gronalger; den affarvedes næsten øjeblikkelig ved Tilsætning af Saltsyre under Udvikling af Svovlbrinte.

Med Endochrom fandtes: *Amphora Terroris* Ehr. (= *A. cymbifera* Greg.); *Navicula bahu-siensis* Grun.?, *N. cincta* Ehr.; *N. Gastrum* Ehr. *exigua* Grun.; *N. viridula* Ktz. *rostellata* Ktz. Overvejende Brakvandsarter.

5. Fra *Zostera*-Vade ved Nordby.

Med Endochrom fandtes: *Achnanthes brevipes* Ag.; *Auricula dubia* Perag.; *Diploneis didyma* (Ehr.) Cl.; *Dipl. Smithii* (Bréb.) Cl.; *Mastogloia exigua* Lewis; *Navicula digito-radiata* Greg.; *N. lanceolata* (Ag.?) Ktz. *phyllepta* Ktz.; *Nitzschia navicularis* (Bréb.) Grun.; *N. Sigma* W. Sm.

5. Overflade af Slikbund. En lignende, men svagere Svovlbrinteudvikling ved Behandling med Saltsyre.

Endochrom havde følgende: *Amphiprora alata* Ktz.; *Diploneis didyma* (Ehr.) Cl.; *Melosira nummuloides* (Bory) Ag.; *Navicula cryptocephala* Ktz.; *N. digito-radiata* Greg.; *N. lanceolata* (Ag.?) Ktz. *phyllepta* Ktz.; *N. peregrina* Ehr.; *N. pygmæa* Donk.; *Nitzschia navicularis* (Bréb.) Grun.; *N. Sigma* W. Sm.; *Pleurosigma angulatum* Quekett.

Brak- og Saltvandsformer.

6. Overfladen af Bunden i en *Salicornia*-Vegetation.

Med Endochrom var følgende: *Amphora colliciformis* Ag. (= *A. salina* W. Sm.); *Diploneis didyma* (Ehr.) Cl.; *Melosira nummuloides* (Bory.) Ag.; *Navicula digito-radiata* Greg.; *N. lanceolata* (Ag.?) Ktz. *phyllepta* Ktz.; *N. peregrina* Ehr.; *N. pygmæa* Ktz.; *Nitzschia apiculata* (Greg.) Grun.; *N. navicularis* (Bréb.) Grun.; *N. punctata* (W. Sm.) Grun.; *N. Sigma* W. Sm.; *Pleurosigma angulatum* Quekett.

Brak- og Saltvandsarter.

Iøvrigt ville de følgende Lister give et Billede af den rige og meget varierede Flora af Diatomeer paa Vaderne og Sandene, hvortil jeg for Sammenhængens Skyld ogsaa knytter Prøver fra Marskgrofter, Marskbund og lignende Lokaliteter samt fra de af fersk Vand vædede Sandflader ved Raahjerg Mile.

Diatomeer fra Sandvader. Sandvader ved Sønderho, deriblandt Kilsand, Juli 1903.

Liste B:

Achnanthes brevipes Ag.; *A. Lorenziana* Grun. *capitata*; *Actinocyclus crassus* V. H.; *A. Ehrenbergii* Ralfs; *Actinoptychus undulatus* (Bail.) Ralfs; **Amphora Gräffii* (Grunn.) Cl.¹⁾; **A.*

¹⁾ De med Stjerne mærkede er særlig individuelle Arter.

laevis Greg.; laevisissima Greg.; *A. ocellata Donk. var. cingulata Cl.; *A. ostrearia Bréb.; *A. ovalis (Bréb.) Ktz.; *A. Proteus Grey; *A. Terroris Ehr.; *A. veneta Ktz.; Auliscus sculptus (W. Sm.) Ralfs; Biddulphia aurita (Lgb.) Ag.; B. Rhombus W. Sm. et var. trigona Cl.; Caloneis blanda (A. S.) Cl.; C. brevis (Greg.) Cl. var. vexans R. & L.; Campylodiscus Echeensis Ehr.; C. Thuretii Bréb.; Cerataulus Smithii (Rop.) Ralfs; Cocconeis scutellum Ehr.; Coscinodiscus excentricus Ehr.; C. minor Ehr.; Dimerogramma minus (Greg.) Ralfs; *Diploneis didyma (Ehr.) Cl.; D. fusca (Greg.) Cl.; D. interrupta (Ktz.) Cl.; D. lineata (Donk.) Cl.; D. notabilis (Greg.) Cl. expleta A. S.; D. puella (Schum.) Cl.; Eupodiscus Argus W. Sm.; Fragilaria pacifica Grun.; Gyrosigma (Donkinia) rectum (Donk.) Cl.; Hantzschia amphioxys (Ehr.) Grun. var. intermedia Grun.; H. virgata; Melosira Borreri Grev.; Navicula abrupta Donk.; N. cancellata Donk. typica; N. c. f. minor.; N. c. f. subapiculata Grun.; N. cincta Ehr.; N. cryptocephala Ktz.; *N. digito-radiata Greg.; N. d. Cyprinus (Ehr.); N. d. f. linearis; N. forcipata Grev.; N. fusoides Grun.; N. humerosa Bréb.; N. lyra Ehr.; N. maculosa Donk.; N. viridula Ktz. rostellata Ktz.; Nitzschia acuminata (W. Sm.) Grun., forma parva; N. punctata (W. Sm.) Grun.; N. spathulata Bréb.; Paralia sulcata (Ehr.) Cl.; Pinnularia ambigua Cl. var. Digitus A. S.; *Plagiogramma Gregorianum Grev.; Raphoneis amphiceros Ehr. Grun.; Rh. a. rhombica Grun.; R. Surirella (Ehr.) Grun.; Scolioleura tumida Bréb.; *Stauroneis constricta (Ehr.) W. Sm.; St. Gregorii Ralfs; Trachyneis Clepsydra (Donk.) Cl. scotica A. S.; Triceratium Favus Ehr.

Højsandenæs Diatomeer. Højsande ved Gl. Mano, i Juli 1903, afbildede p. 24.

Liste C:

Actinocyclus sp.; Actinoptychus undulatus (Bail) Ralfs; Amphora acutiusecula Ktz.; A. Proteus Grey.; Auliscus sculptus (W. Sm.) Ralfs; Biddulphia aurita (Lgb.) Ag.; B. rhombus W. Sm. et var. trigona Cl.; Cerataulus Smithii (Rop.) Ralfs; Diploneis didyma (Ehr.) Cl.; D. interrupta (Ktz.) Cl.; D. littoralis (Donk.) Cl.; Eupodiscus Argus W. Sm.; *Navicula cincta Ehr.; N. digito-radiata Greg. l. linearis et var. Cyprinus (Ehr.) W. Sm.; N. humerosa Bréb.; N. pygmaea Ktz.; N. viridula Ktz. rostellata Ktz.; Nitzschia punctata (W. Sm.) Grun.; Paralia sulcata (Ehr.) Cl.; Plagiogramma Gregorianum Grev.; Rhaphoneis amphiceros Ehr. rhombica Grun.; R. Surirella (Ehr.) Grun.; *Scolioleura tumida Bréb.; Stauroneis Gregorii Ralfs; Triceratium Favus Ehr.

Højsande (Sandalgebæltet) paa Fanø, Manø og Romø (grønt Sand med mange levende Diatomeer). Juli 1903.

Liste D:

Achnanthes lanceolata Bréb.; A. Lorenziana Grun. et var. nova (capitata Ostrup); Actinoptychus undulatus (Bail) Ralfs; Amphora ostrearia Bréb.; A. Proteus Grey.; A. veneta Ktz.; Auliscus sculptus (W. Sm.) Ralfs; Biddulphia aurita (Lgb.) Ag.; B. Rhombus W. Sm. var. trigona Cl.; Caloneis amphibæna (Bory) Cl. var. fuscata Schum.; Caloneis brevis Greg.; Cocconeis Scutellum Ehr.; Coscinodiscus excentricus Ehr.; C. lineatus Ehr.; C. radiatus Ehr.; Cymbella pusilla Grun.; Diploneis didyma (Ehr.); D. fusca (Greg.); D. interrupta (Ktz.); *D. littoralis (Donk.); D. Puella (Schum.) Cl.; Eupodiscus Argus W. Sm.; Fragilaria pacifica Grun.; Hantzschia virgata (Roper) Grun.; Mastogloia exigua Lewis; Melosira Borreri Grev.; Meridion circulare Ag.; Navicula abrupta Donk.; N. anglica Ralfs; *N. cancellata Donk. et var. subapiculata Grun.; *N. cincta Ehr.; N. cryptocephala Ktz.; *N. digito-radiata Greg. et forma linearis; N. directa W. Sm. var. genuina Cl.; N. forcipata Grev.; *N. humerosa Bréb.; N. hungarica Grun. forma linearis, et var. capitata Ehr.; N. lanceolata (Ag.?) Ktz. et var. phyllepta

Ktz.; *N. maculosa Donk.; N. peregrina Ehr. var. Meniscus Schum.; N. (Libellus) plicata Donk.; N. pygmaea Ktz.; N. radiosa Ktz. tenella Bréb.; N. (Schizonema) ramosissima Ag.; N. Salinarum Grun.; N. viridula Ktz. rostellata Ktz.; Nitzschia commutata Grun.; N. punctata (W. Sm.) Grun.; N. Sigma (Ktz.) W. Sm.; N. spathulata Bréb.; Paralia sulcata (Ehr.) Cl.; Pinnularia ambigua Cl. var. Digilus A. S.; P. cruciformis Donk.; Plagiogramma Gregorianum Greg.; Raphoneis amphiceros Ehr. var. rhombica Grun.; R. Surirella (Ehr.?) Grun.; Stauroneis Gregorii Ralfs; *St. salina W. Sm.; Striatella delicatula (Ktz.) Grun.; Synedra affinis Ktz.; Thalassiothrix nitzschoides Grun.

I Ekskursionsberetningen fra 1893 ondtalte jeg (S. 66—67), at ved Inderranden af Hojsanden (Sandalgebæltet) begyndte Blomsterplanter at optræde og erobre



Fig. 5. Kveller og et Eksempel af Andelgræs paa Sand.
Sønderho. Juli 1903. Fot. af Eug. W.

Bunden, og at det 1ste Bælte var *Salicornia herbacea*. Jeg skrev: „Den voksede her paa rent, men fugtigt Flyvesand, meget spredt, . . . , og Eksemplarerne vare klitdannende i det smaa“ Hosstaaende Billede (Fig. 5) viser denne Kvellerens Optræden paa Sandbund. Paa denne Bund findes endnu de blaa grønne Alger; hvor man skraber det øverste Sand bort mellem Planterne, vil man i Reglen kunne træffe dem.

I den mørkebrune Overflade af en Plet i dette Kvellerbælte vest for Gl. Mano fandtes i Juni 1903 følgende Diatomeer:

Liste E:

Achnanthes Lorenziana Grun. capitata; Actinoptychus undulatus (Bail) Ralfs; Auliscus reticulatus Grev.; Biddulphia aurita (Lgb.) Ag.; Cerataulus Smithii (Rop.) Ralfs; Cocconeis

Scutellum Ehr.; Diploneis didyma (Ehr.) Cl.; D. hyalina (Donk.) Cl.; Eupodiscus Argus W. Sm.; Melosira nummuloides (Bory) Ag.; Meridion circulare Ag.; Navicula abrupta Donk.; N. cancellata Donk. subapiculata Grun.; *N. eineta Ehr.; N. cryptocephala Ktz. et var. pumila Grun.; *N. digito-radiata Greg.; N. Gastrum Ehr. var. exigua Greg.; N. humerosa Bréb.; N. plicata Donk.; Paralia sulcata (Ehr.) Cl.; Plagiogramma Gregorianum Grev.; Raphoneis amphiceros Ehr. var. rhombica Grun.; *Rh. Surirella (Ehr.?) Grun.; *Scoliopleura tumida Bréb.; Stauroneis Gregorii Ralfs; Triceratium Favus Ehr.

Lignende, brun Sandflade ved Skagen inden for ydersle Klitrække. 5. August 1903.

Liste F:

Biddulphia aurita (Lgb.) Ag.; B. Rhombus W. Sm.; Caloneis amphibæna (Bory) Cl. subsalina Donk.; C. brevis Greg. var.; Diploneis fusca (Greg.) Cl.; D. Puella (Schum.) Cl.; D. Smithii (Bréb.) Cl.; Hantzschia virgata (Rop.) Grun. var.; *Mastogloia elliptica Ag. var. Dansei Thw.; Navicula anglica Ralfs; N. eineta Ehr.; *N. cryptocephala Ktz., et f. exilis Ktz.; *N. humerosa Bréb.; N. hungarica Grun. var.; N. peregrina Ehr. var. Meniscus Schum.; N. pygmæa Ktz.; N. Reinhardtii Grun. var.; N. viridula Ktz.; Paralia sulcata (Ehr.) Cl.; Pinnularia cruciformis Donk. f. brevior; Surirella linearis W. Sm.; S. ovalis Bréb. var. ovata (Ktz.) V. H.; Synedra pulchella (Ralfs) Ktz.

Nær hertil slutter sig efter Lokaliteten følgende Prøve af „Sort“ Sand fra Nordbys Grønning. Juli 1903.

Liste G:

Achnanthes brevipes Ag.; A. longipes Ag.; Actinopterychus undulatus (Bail?) Ralfs; Amphiprora alata Ktz.; Amphora lævis Grey var. lævissima Greg.; A. ovalis (Bréb.) Ktz.; Auricula (?) dubia Perag.; Biddulphia aurita (Lyngb.) Ag.; B. Rhombus W. Sm. var. trigona Cl.; Caloneis formosa (Greg.) Cl.; C. Liber (W. Sm.) Cl. var. linearis Grun.; Cerataulus Smithii (Rop.) Ralfs; Cocconeis Scutellum Ehr.; Coscinodiscus excentricus Ehr.; Dimerogramma distans Ralfs; D. minus (Greg.) Ralfs; Diploneis didyma (Ehr.) Cl.; D. fusca (Greg.) Cl.; D. interrupta (Ktz.) Cl.; Eupodiscus Argus W. Sm.; Grammatophora marina (Lyngb.) Ktz.; Navicula abrupta Donk.; N. cancellata Donk.; N. digito-radiata Greg. et var. Cyprinus (Ehr.) W. Sm.; N. forcipata Grev.; N. granulata Bail.; N. humerosa Bréb.; N. Lyra Ehr.; N. oblonga Ktz.; Nitzschia punctata (W. Sm.) Grun.; S. Sigma (Ktz.) W. Sm. et forma maxima; Paralia sulcata (Ehr.) Cl.; Plagiogramma Gregorianum Grev.; Rhopalodia gibberula (Ktz.); Scoliopleura tumida Bréb.; Stauroneis Gregorii Ralfs; Surirella Gemma Ehr.; S. ovalis Bréb.; Synedra affinis Ktz.; S. crystallina Ag.; Triceratium Favus Ehr.

Prøven var ikke blot rig paa Arter, men ogsaa paa Individer; ingen Art kunde kaldes særlig fremtrædende.

Grønt og brunt Sand paa Sand-Stranden ved Kandestederne. August 1903.

Liste H:

*Achnanthes delicatula Ktz.; A. lanceolata Bréb.; A. minutissima Ktz. var. curta et var. cryptocephala Grun.; *Amphora ovalis Ktz. libyca Ehr. et Pediculus Ktz.; Caloneis amphibæna (Bory) Cl. et forma truncata; C. fasciata (Lgst.) Cl.; C. Silicula Ehr. ventricosa Donk.; Cymbella æqualis W. Sm.; C. parva W. Sm.; Diploneis subovalis Cl. (?); *Epithemia Zebra (Ehr.

Ktz.; **Mastogloia exigua* Lewis; *Navicula cincta* Ehr.; *N. cryptocephala* Ktz.; *N. gastrum* Ehr.; *exigua* Grey; *N. humerosa* Bréb.; *N. hungarica* Grun., et *capitata* Ehr.; *N. placentula* Ehr.; *N. pusilla* W. Sm. var.; **N. Tusculea* Ehr.; *Neidium affine* (Ehr.) Pfitzer var. *amphirhynchus* Ehr.; *N. bisulcatum* Lgst.; *Nitzschia microcephala* Grun.; *Pinnularia sublinearis* Grun. var.; *Surirella ovalis* Bréb. var. *ovata* Ktz.; *Tabellaria flocculosa* (Roth.) Ktz.

Mellem Sandalger fra en Lavning i Sønd-Strand ved Henne (Juli 1903) fandtes:

Liste J:

Achnanthes minutissima Ktz. var. *cryptocephala* Grun.; *Cocconeis placentula* Ehr.; **Epithemia Sorex* Ktz.; **E. Zebra* (Ehr.) Ktz.; *Gomphonema parvulum* Ktz. var. *micropus* Ktz.

Det fremgaar bl. a. af, hvad Dr. WESENBERG-LUND ovenfor anførte, at der er meget store Forskelligheder mellem Dyrelivet paa Sand- og det paa Slikvaderne; af mine tidligere Afhandlinger fremgaar det samme med Hensyn til det højere Planteliv. For at faa oplyst, om der ogsaa i det lavere Planteliv er Forskel, har jeg samlet Prover af Bunden. De blaagrønne Alger er de samme; hvad Diatomeerne angaar henvises til efterfølgende Liste med Cand. ØSTRUPS Bemærkninger.

Diatomeer fra *Salicornia*-Bæltets Overflade (Slikbund) ved Nordby Juli 1903.

Liste K:

**Achnanthes brevipes* Ag.; *A. longipes* Ag.; *Actinocyclus crassus* V. H.; *Actinopterychus undulatus* (Bail) Ralfs; *Biddulphia Rhombus* W. Sm., et var. *trigona* Cl.; *Cerataulus Smithii* (Rop.) Ralfs; **Cocconeis Scutellum* Ehr.; *Coscinodiscus Kützingerii* A. S.; *Diploneis didyma* (Ehr.) Cl.; *D. interrupta* (Ktz.) Cl.; *Eupodiscus Argus* W. Sm.; *Gyrosigma Spenceri* W. Sm.; *Hyalodiscus stelliger* Bailey; *Melosira Borreri* Grev.; *Nitzschia Balatonis* Pant. var.; *N. punctata* (W. Sm.) Grun.; *Paralia sulcata* (Ehr.) Cl.; *Rhaphoneis amphicerus* Ehr. var. *rhombica* Grun.; *R. Surirella* (Ehr.?) Grun.; *Surirella Gemma* (Ehr.); *Synedra crystallina* Ag.; *Triceratium Favus* Ehr.

Ved Sammenligning med Liste E, som giver Diatoméfloraen for det tilsvarende *Salicornia*-Bælte paa Sandbund, vil man se, at der er meget store floristiske Forskelle, men saa længe der er sammenslillet saa faa Prover, kan man intet sige om, hvad der er væsentligt heri, og hvilken Rolle Tilfældigheder spille.

I Vandløb (Priler) og Grøfter i Slik-Marsken er der i Prover fra Nordby og Mano fundet følgende Diatomeer. Juni og Juli.

Liste L:

**Achnanthes brevipes* Ag.; *Actinocyclus crassus* V. H.; *A. Ehrenbergii* Ralfs; *A. sp.*; *Amphora Proteus* Greg.; *Auliscus sculptus* (W. Sm.); *Auricula dubia* Perag.; *Biddulphia aurita* (Lgb.) Ag.; *B. Rhombus* W. Sm. et var. *trigona* Cl.; *Caloneis æmula* (Grun.) A. Cl.; *C. formosa* Greg.; *Campylodiscus Thuretii* Bréb.; **Cocconeis Scutellum* Ehr.; *Coscinodiscus excentricus* Ehr.; *C. radiatus* Ehr.; *Cyclotella striata* (Ktz.) Grun.; *Dimerogramma minus* (Greg.) Ralfs; **Diploneis didyma* (Ehr.) Cl.; *D. hyalina* (Donk.) Cl.; *D. interrupta* (Ktz.) Cl.; *D. littoralis* (Donk.) Cl.; *Epithemia turgida* (Ehr.) Ktz.; *Eupodiscus Argus* W. Sm.; *Fragilaria pacifica* Grun.; *Gyrosigma attenuatum* (Ktz.) Cl. var. *Scalprum* Gaill. & Temp.; *G. balticum* (Ehr.) Cl.; *Hyalodiscus stelliger* Bailey; *Mastogloia Braunii* Grun.; *M. elliptica* Ag.; *M. exigua* Lewis; *M. pusilla* Grun.; *Melosira Borreri*

Grev.; **M. nummuloides* (Bory) Ag.; *Navicula abrupta* Donk.; *N. anglica* Ralfs; **N. cineta* Ehr.; *N. cryptocephala* Ktz.; *N. digito-radiata* Greg. cyprinus (Ehr.) W. Sm.; *N. Gastrum* Ehr. var. *exigua* Greg.; *N. granulata* Bail.; **N. peregrina* Ehr.; *N. pusilla* W. Sm.; *N. (Schizonema) ramosissima* Ag.; *N. rhombica* Greg.; *N. viridula* Ktz. slesvicensis Grun.; *Nitzschia acuminata* (W. Sm.) Grun.; **N. apiculata* (Greg.) Grun.; *N. bilobata* W. Sm.; *N. lanceolata* W. Sm.; *N. navicularis* (Bréb.) Grun.; *N. marginulata* Grun.; *N. obtusa* W. Sm.; *N. punctata* (W. Sm.) Grun.; *N. Sigma* W. Sm.; *N. vitrea* Norm. salinarum Grun.; *N. Tryblionella* Hantsch levidensis W. Sm.; **Paralia sulcata* (Ehr.) Cl.; *Pinnularia quadratarea* A. S.; *P. viridis* Nitsch.; *Plagiogramma* Gregorianum Grev.; *Raphoneis amphiceros* Ehr. rhombica Grun.; *R. Surirella* (Ehr.?) Grun.; **Scoliopleura tumida* Bréb.; *Scoliotropis latestriata* (Bréb.) Cl.; *Stauroneis Gregorii* Ralfs; **Surirella Gemma* Ehr.; *S. Mölleriana* Grun. f. *ovalis*; *S. ovalis* Bréb. ovata Ktz.; *S. sp.*; *Synedra fulgens* (Ktz.) W. Sm.; *S. Gailloni* Ehr.; *S. pulchella* Ktz.; *Trachyneis clepsydra* (Donk.) Cl. scotica A. S.; *Trachyneis aspera* (Ehr.) Cl. vulgaris Cl.; *Triceratium Favus* Ehr.

I de i Marsken eller i Grønningerne forekommende Huller har Bunden, naar den ikke er dækket af Planter eller raadnende Alger, den sædvanlige brune Tone, som Slikbundens Overflade har. Her findes en Mængde Diatomeer. Efterfølgende Liste M. er sammenstillet efter Prøver fra Fanø, Manø og Rømø.

Liste M:

Achnanthes brevipes Ag.; *A. lanceolata* Bréb.; *A. Lorenziana* Grun. capitata; *A. minutissima* Ktz. *cryptocephala* Grun.; *Amphipleura rutilans* Trentepohl.; *Amphora acutiuscula* Ktz.; *A. ostrearia* Bréb.; *A. Proteus* Greg.; *A. veneta* Ktz.; *A. Terroris* Ehr.; *Auliscus sculptus* (W. Sm.); *Biddulphia alternans* (Bail.) V. H.; *B. aurita* (Lgb.) Ag.; *Caloneis aemula* (A. S.) Cl.; *C. amphibæna* (Bory) Cl. subsalina Donk.; *C. brevis* Greg. Cl.; *C. formosa* Greg. Cl.; *C. obtusa* W. Sm.; *Cocconeis Placentula* Ehr. lineata Ehr.; *C. Scutellum* Ehr.; *Coscinodiscus excentricus* Ehr. f. *parva*; *Cyclotella striata* (Ktz.) Grun.; *Cymbella gracilis* Rbh.; *C. pusilla* Grun.; *C. ventricosa* Ktz.; *Diploneis didyma* (Ehr.) Cl.; *D. elliptica* (Ktz.) Cl.; *D. fusca* (Greg.) Cl.; *D. hyalina* (Donk.) Cl.; *D. interrupta* (Ktz.) Cl.; *D. littoralis* (Ktz.) Cl.; *D. Smithii* (Bréb.) Cl.; *Eunotia lunaris* (Ehr.) Grun.; *E. pectinalis* (Ktz.) Rab. forma minor; *Eupodiscus Argus* W. Sm.; *Fragilaria capucina* Desmaz.; *F. construens* (Ehr.) Grun. *pumila* Grun.; *F. mutabilis* (W. Sm.) Grun.; *F. pacifica* Grun.; *Gomphonema acuminatum* Ehr.; *G. angustatum* Ktz. *producta* Grun.; *G. exiguum* Ktz.; *G. gracile* Ehr. *naviculacea* W. Sm.; *Grammatophora marina* (Lgb.) Ktz.; *Hantzschia amphioxys* (Ehr.) Grun.; *Mastogloia Braunii* Grun.; *M. elliptica* Ag.; *M. exigua* Lewis, et forma *angusta*; *Melosira Borreri* Grev.; *M. nummuloides* (Bory) Ag.; *Navicula abrupta* Donk.; *N. cancellata* Donk. et var. *subapiculata* Grun.; *N. cineta* Ehr. et *N. c. Heulleri* Grun.; *N. cryptocephala* Ktz.; *N. digito-radiata* Greg. et var. *Cyprinus* (Ehr.) W. Sm., et forma *linearis*; *N. forcipata* Grev.; *N. gracilis* Ehr.; *N. humerosa* Bréb.; *N. hungarica* Grun. forma *linearis*, et var. *capitata* Ehr.; *N. lanceolata* (Ag.?) Ktz. *phyllepta* Ktz.; *N. (Schizonema) mollis* W. Sm.; *N. peregrina* Ehr. *Meniscus* Schum.; *N. Placentula* Ehr. f. *minor*; *N. pygmæa* Ktz.; *N. (Schizonema) ramosissima* Ag.; *N. (Libellus) rhombica* Greg.; *N. viridula* Ktz. slevicensis Grun., et var. *rostellata* Ktz.; *Nitzschia acuminata* (W. Sm.) Grun.; *N. apiculata* (Greg.) Grun.; *N. bilobata* W. Sm.; *N. dubia* W. Sm.; *N. Kützingiana* Hilse; *N. lanceolata* W. Sm. var.; *N. navicularis* (Bréb.) Grun.; *N. obtusa* W. Sm.; *N. rigida* (Ktz.) Grun.; *N. Sigma* W. Sm.; *N. subtilis* Grun.; *Nitzschia (Tryblionella) Hantzsch levidensis* W. Sm.; *N. (Tr.) littoralis* Grun.; *N. (Tr.) salinarum* Grun.; **Paralia sulcata* (Ehr.) Cl.; *Pinnularia major* Ktz.; *P. stomatophora* Grun.; *P. viridis* Kütz.; *Plagiogramma Gregorianum* Grev.; *Raphoneis*

amphiceros Ehr. rhombica Grun.; R. Surirella (Ehr.?) Grun.; Rhopalodia gibberula (Ktz.) O. M.; Scoliopleura tumida Bréb.; Scoliotropis latestriata (Bréb.) Cl.; Stauroneis parvula Grun. producta Grun.; St. salina W. Sm.; Surirella Mölleriana Grun.; S. ovalis Bréb.; Synedra affinis Ktz., et var. hybrida Grun. f. brevior, et var. obtusa Arnott, et var. tenuis Grun.; S. crystallina Ag.; S. pulchella Ktz.; S. rumpens Ktz. fragilaroides Grun.?. S. Ulna (Nitz.) Ehr. danica Ktz.; Tabellaria flocculosa (Roth) Ktz.; Triceratium Favus Ehr.

Særlig fremtrædende vare paa Fanø Melosira nummuloides, Synedra affinis med Varianter, Cymbella ventricosa, Fragilaria construens pumila; paa Mano Achnanthes brevipes; paa Rømø Diploneis didyma, Mastogloia exigua, Navicula cancellata subapiculata, N. cincta og N. digito-radiala.

Sluttelig lurde for Sammenhængens Skyld ogsaa følgende Dialomé-floraer have Interesse; efter hver af dem har Cand. ØSTRUP tilføjet sine Bemærkninger.

Diatomeer fra Slikmarsk-Bund i Andel- og Triglochén-Bæltet; Mano (Juni) og Fanø (Juli).

Liste N:

Actinocyclus sp.; Actinoptychus undulatus (Bail) Ralfs; Amphora Proteus Grey, Auliscus reticulatus Grev.; A. sculptus (W. Sm.) Ralfs; Auricula? dubia Perag.; Biddulphia aurita (Lyngb.) Ag.; B. Rhombus W. Sm.; B. Rhombus W. Sm. trigona Cl.; Caloneis formosa (Greg.) Cl.; Campylodiscus Clypeus Ehr.; Cerataulus Smithii (Rop.) Ralfs; Cocconeis Scutellum Ehr.; Coscinodiscus excentricus Ehr. forma parva; C. radiatus Ehr.; Cyclotella striata (Ktz.) Grun.; Diploneis didyma (Ehr.) Cl.; D. interrupta (Ktz.) Cl.; Eupodiscus Argus W. Sm.; Grammatophora marina (Lyngb.) Ktz.; Gyrosigma attenuatum (Ktz.) Cl. Scalprum Gail & Temp.; G. balticum (Ehr.) Cl.; G. Spenceri (Ehr.) Cl.; Hyalodiscus stelliger Grun.; Mastogloia exigua Lewis.; Melosira Borreri Grev.; Navicula cincta Ehr.; N. cryptocephala Ktz.; N. digito-radiala Greg.; N. Lyra Ehr.; N. pygmæa Ktz.; Nitzschia acuminata (W. Sm.) Grun.; N. apiculata (Greg.) Grun.; N. navicularis (Bréb.) Grun.; N. punctata (W. Sm.) Grun.; N. Sigma W. Sm.; N. Sigma W. Sm. Habirhawi Febiger; Paralia sulcata (Ehr.) Cl.; Plagiogramma Gregorianum Grev.; Rhaphoneis amphiceros Ehr. rhombica Grun.; Scoliopleura tumida Bréb.; Surirella gemma Ehr.; S. ovalis Bréb. ovata Ktz.; Synedra fulgens (Ktz.) W. Sm.

Mere fremtrædende Former er: Auricula dubia, Caloneis formosa, Navicula cincta, Nitzschia navicularis og N. Sigma.

Diatomeer fra et brunligt Overtræk af en Fordybning i Sylteng ved Kongelunden paa Amager, som var fremkommen ved Afskrælning af Græstørv. November 1903.

Liste O:

Achnanthes brevipes Ag.; Amphora coffæiformis Ag.; Anomoeoneis brachysira (Grun.) Cl.; Caloneis amphibia (Bory) Cl. subsalina Donk.; C. fasciata (Lgst.) Cl.; Diploneis didyma (Ehr.) Cl.; D. interrupta (Ktz.) Cl.; Epithemia turgida (Ehr.) Ktz.; Grammatophora marina (Lyngb.) Ktz.; Hyalodiscus scoticus (Ktz.) Grun.; Navicula cincta Ehr.; N. Crucicula W. Sm.; N. cryptocephala Ktz.; N. digito-radiala Greg.; N. hungarica Grun.; N. peregrina Ehr.; N. pusilla W. Sm.; N. pygmæa Ktz.; Nitzschia bilobata W. Sm. forma minima; N. commutata Grun.; N. dissipata (Ktz.) Grun.; N. lanceolata W. Sm. forma minima; N. Sigma W. Sm.

rigida (Ktz.) Grun.; *N. vitrea* Norm.; et. var. *salinarum* Grun.; *N. vivax* W. Sm.; *Rhoicosphenia curvata* (Ktz.) Grun.; *Rhopalodia gibberula* (Ktz.) O. M.; *R. ventricosa* (Grun) O. M.

De fleste af de ovennævnte Arter er ikke sjældne, men som noget mere fremtrædende kan nævnes: *Navicula cincta* og *digilo-radiata*, *Nitzschia bilobata minima*, *N. dissipata* og *N. vitr. salinarum*.

Fra Bunden af Grønninger paa Mano og paa Fano (ved Nordby og Sønderho) mellem Andel- og Hvenepletter.

Liste P:

Achnanthes brevipes Ag.; *A. Lorenziana* Grun. *capitata*; *Actinocyclus* sp.; *Actinopterychus undulatus* (Bail.) Ralfs; *Auliscus sculptus* (W. Sm.) Ralfs; *Biddulphia Rhombus* W. Sm.; *Caloneis amphibæna* (Bory) Cl. *subsalina* Donk.; *C. formosa* (Greg.) Cl.; *Cocconeis Scutellum* Ehr.; *Coscinodiscus excentricus* Ehr.; *Cyclotella striatula* (Ktz.) Grun.; *Cymbella pusilla* Grun.; *Ditoma hiemale* (Lyngb.) Heiberg *mesodon* Ktz.; *Diploneis didyma* (Ehr.) Cl.; *D. elliptica* (Ktz.) Cl.; *D. fusca* (Greg.) Cl.; *D. hyalina* (Donk.) Cl.; *D. interrupta* (Ktz.) Cl.; *D. littoralis* (Donk.) Cl.; *D. Smithii* (Bréb.) Cl.; *Eupodiscus Argus* W. Sm.; *Hantzschia virgata* (Rop.) Grun.; *Mastogloia Braunii* Grun.; *M. elliptica* Ag.; *Melosira nummuloïdes* (Bory.) Ag.; *M. Westii* W. Sm.; *Meridion circulare* Ag.; *Navicula ammophila* Grun.; *N. Bahusiensis* Grun.?.; *N. cancellata* Donk.; *N. can.* var. *subapiculata* Grun.; *N. cincta* Ehr.; *N. digito-radiata* Greg.; *N. dig.* var. *Cyprinus* W. Sm.; *N. dig. forma linearis*; *N. humerosa* Bréb.; *N. lanceolata* Ktz.; *N. peregrina* Ehr.; *N. per.* var. *Meniscus* Schum.; *N. pygmæa* Ktz.; *N. (Schiz.) ramosissima* Ag.; *N. viridula* Ktz. *rostellata* Ktz.; *Nitzschia navicularis* (Bréb.) Grun.; *N. punctata* (W. Sm.) Grun.; *N. spatulata* (Bréb.); *N. stagnarum* Rbh.; *N. Tryblionella* Hantzsch. var. *levidensis* W. Sm.; *N. Tryb. littoralis* Grun.; *N. Tryb. salinarum* Grun.; *Paralia sulcata* (Ehr.) Cl.; *Pinnularia* sp.; *Plagiogramma Gregorianum* Grev.; *Rhabdonema arcustum* Ktz.; *Rhaphoneis amphiceros* (Ehr.) Grun. var. *rhombica* Grun.; *Stauroneis Gregorii* Ralfs; *S. Greg. forma linearis*; *Surirella ovalis* Bréb.; *Triceratium Favus* Ehr.

Mere fremtrædende er: *Diploneis didyma* og *interrupta*, *Mastogloia Braunii* og *elliptica* samt *Stauroneis Gregorii*.

Fra Grønning ved Skagens Fyrtaarn indenfor Klitterne, brunligt Overtræk paa Bunden. Juli.

Liste Q:

Achnanthes minutissima Ktz. *cryptocephala* Grun.; *Amphora aculiuscula* Ktz.; *A. veneta* Ktz.; *Caloneis amphibæna* (Bory) Cl.; *C. fasciata* (Lgst.) Cl.; *C. Silicula* (Ehr.) Cl. var. *ventricosa* Donk.; *C. sp.*; *Cymbella Cesatii* (Bbh.) Grun.; *Diatoma tenue* Ag. *elongata* Lyngb.; *Diploneis elliptica* (Ktz.) Cl.; *D. fusca* (Greg.) Cl.; *D. littoralis* (Donk.) Cl.; *D. puella* (Schum.) Cl.; *D. Smithii* (Bréb.) Cl.; *Eunotia Nymmanniana* Grun.; *E. parallela* Ehr. *forma angusta*; *Fragilaria capucina* Desmaz. *acuta* Grun.; *Hantzschia virgata* (Rop.) Grun.; *H. marina* (Donk.) Grun. var.; *Mastogloia elliptica* Ag.; *M. ell.* var. *Dansei* Thw.; *Meridion circulare* (Greg.) Ag.; *Navicula cincta* Ehr.; *N. cocconeiformis* Greg.; *N. elegans* W. Sm.; *N. mutica* Ktz. *forma Cohnii* Hilse; *N. peregrina* Ehr.; *N. pereg.* var. *Meniscus* Schum.; *Neidium* sp.; *Nitzschia amphibia* Grun.; *N. bilobata* W. Sm. *minor* Grun.; *N. debilis* (Arnott) Grun.; *N. Heulleriana* Grun.; *N. obtusa* W. Sm.; *N. Palea* (Ktz.) W. Sm.; *N. Tryblionella* Hantzsch. *levidensis* W. Sm.; *Pinnularia Brébissonii* Ktz.; *P. cruciformis* Donk. *færøensis* Østrup; *P. sp.*; *P. mesolepta* Ehr. *angusta* Grun.; *P. platycephala* Ehr.; *P. viridis* Nitzsch.; *P.?* sp.; *Rhopalodia gibberula* (Ktz.) O. M.

gibberula rupestris W. Sm.; *Stauroneis Legumen* Ehr. f. *parva*; *Surirella ovalis* Bréb. S. var. *pinnata* W. Sm.; *Synedra pulchella* (Ralfs) Ktz.; *Tabellaria flocculosa* (Roth) Ktz.

Særlig fremtrædende i en af Prøverne: *Amphora veneta*, *Diploneis elliptica* og *Nitzschia amphibia*; i en anden: *Maslogloia elliptica* Ag. var. *Dansei* Thw.; i den tredje Prøve intet fremtrædende i særlig Grad fremfor de andre.

Ved Raabjerg Mile findes der meget store, vandrelte Sandflader, som paa en Maade kan sammenlignes med de salte Højsande ved Veslerhavet; ogsaa her optræder de samme tunnelgravende Biller, som nedenfor omlales, og ogsaa her er „grønt Sand“. Dyrelivet i disse Sande er endnu ikke nærmere undersøgt (dog fandtes en Del af de Insekter, som kendes fra Fanø), men af Sandprøver har jeg samlet en Del (6), som E. ØSTRUP velvilligt har undersøgt.

I en Prøve, der toges oppe paa selve Milen paa et Sted, hvor Sandet havde en grønlig Tone, fandtes intet, men paa de flade, vaade Sande, som findes baade vest, syd og øst for Milen, fandtes følgende Diatomeer:

Liste R:

. **Achnanthes minutissima* Ktz. *cryptocephala* Grun.; *Amphora acutiuscula* Ktz.; *Anomoneis?* *Zellensis* Grun.; *Caloneis amphibæna* (Bory) Cl.; *C. brevis* (Greg.) Cl.; *C. fasciata* Lgst.; *C. Silicula* Ehr. *ventricosa* Donk.; *C. spec. nova*; *Cymbella microcephala* Grun.; *C. naviculi-formis* Auersw.; *C. sinuata* Greg.; *Diatoma elongatum* Ag.; *Diploneis elliptica* (W. Sm.) Cl.; *Eunotia Arcus* Ehr. *tenella* Grun.; *E. exigua* Bréb. var. *paludosa* Grun.; *E. gracilis* (Ehr.) Rabh.; *E. Nymanniana* Grun.; *Fragilaria construens* Ehr.; *F. intermedia* Grun.; *Gomphonema angustatum* Ktz., et var. *productum* Grun.; *G. exiguum* Ktz.; *G. gracile* Ehr. *naviculacea* W. Sm.; *G. olivaceum* Lyngb.; *Meridion circulare* Ag.; **Navicula cineta* Ehr.; *N. cocconeiformis* Greg.; *N. cryptocephala* Ktz. *exilis* Ktz.; *N. digito-radiata* Greg.; *N. Gastrum* Ehr. *exigua* Greg.; *N. (Schizonema) laciniata* Harvey.; *N. Lundströmii* Cl.; *N. peregrina* Ehr. *Meniscus* Schum.; *N. placentula* W. Sm.; *N. pusilla* W. Sm.; *N. Rotæana* Rabh.; *Neidium bisulcatum* (Lgst.) Cl.; *N. sp.*; **Nitzschia bilobata* W. Sm. f. *minor*; **N. Heusleriana* Grun.; *N. oblusa* W. Sm.; *N. Palea* (Ktz.) W. Sm. *debilis* V. Il.; **Pinnularia cruciformis* Donk. *feroensis* Østrup; *P. divergens* W. Sm. f. *linearis*; *P.?* *sp.*; *P. major* Ktz.; *P. mesolepta* Ehr. *stauronei-formis* Grun.; *P. parva* (Ehr.) Greg.; *P. platycephala* Ehr.; *P. stauroptera* Grun. *parva*; *P. stomatophora* Grun.; **P. viridis* Nitzsch., et v. *commutata* Grun., et v. *intermedia* Cl., et forma *minor*; *P. subcapitata* Greg.; *P. sp.*; *Stauroneis Legumen* Ehr. et forma *parva*; *St. parvula* Grun. *producta* Grun., et f. *prominula* Grun.; **St. Phoenicenteron* Ehr. *amphilepta* Ehr.; *Surirella linearis* W. Sm.; *S. ovalis* Bréb. *angusta* Ktz.; *Tabellaria flocculosa* (Roth.) Ktz.

Til de foranførte Lister har Cand. ØSTRUP knyttet efterfølgende Bemærkninger:

„Diatomeerne i Sandene og Marsken er til Stede i rigeligt Antal, baade hvad Individuer og Arter angaar; de er saa godt som alle Salt- og Brakvandsformer og gennemgaaende fritlevende Arter. Fastsiddende Slægter som *Cocconeis* og *Synedra* er forholdsvis tilbagekrængte, og kolonidannende Arter (som f. Eks. *Schizonema* og *Amphipleura rutilans*), der ellers er velkendte fra Stene og Alger ved vore Kyster, er sjældne. Baand- og kædedannende Slægter som *Achnanthes*, *Grammatophora* og

Melosira er som Regel ikke meget fremtrædende; *Achnanthes brevipes* og *Melosira nummuloidea* danner dog i enkelte Prøver en Undtagelse. Prøven fra Henne indeholder hovedsagelig fastsiddende Ferskvandsarter, skønt den er taget i en Lavning med grønt Sand tæt inden for Strandkanten, og Prøverne fra Raabjerg Mile bestaar ligeledes overvejende af Ferskvandsformer. Amager-Prøven afviger noget fra de andre ved sit rigelige Indhold af smaa *Nitzschia*. Prøverne fra Skagen indeholdt overvejende Ferskvandsformer, dog med Salt- og Brakvandsarter indblandede. I en af disse sidste Prøver fortjener Forekomsten af *Navicula cocconeiformis* og *Cymbella Cesatii* at fremhæves; det er nemlig begge Arter, der fortrinsvis horer hjemme i arktiske og alpine Egne.

I mange af Prøverne forekommer — og i nogle af dem talrigt — en lille *Navicula*, som jeg i ovenstaaende Lister har betegnet som *Navicula cincla* Ehr. Den afviger noget fra den typiske *N. cincla* Ehr. og minder mere om en Form (fra Bretagne), der under dette Navn er afbildet i Peragallo's *Diatomées marines de France*, Tab. XII, Fig. 31. Jeg skal her kun om denne Art udtale, at det er den eneste, som jeg med det her undersøgte Materiale for Øje kunde fristes til at nævne som en karakteristisk Sand-Diatomé.⁴

Mellem de andre fra Vesterhavskystens Vader og Sande stammende Prøver er der mange floristiske Forskelle; men om disse beror paa Tilfældigheder eller staar i Forbindelse med Forskelligheder i Bundens Art, maa mere omfattende Undersøgelser vise; det første er det sandsynligste.

Dyrelivet paa Højsandene.

Dyrelivet paa Højsandene synes ved en første Betragtning overmaade fattigt; paa varme Sommerdage med Solskin vil man maaske faa nogle meget smaa, sorte Insekter at se, som flyver tæt over Sandfladerne og slaar sig ned paa dem, smaa Biller eller Fluere, men man faar ingen Anelse om, at her er et mærkeligt og forholdsvis rigt Dyreliv, som giver Stof til meget Studium, før man bliver opmærksom paa de tallose, smaa, hvide Sandhobe, der er faa Millimeter høje, og som omstaaende Billede (Fig. 6) giver en Forestilling om. Jeg havde ikke fæstet Opmærksomhed ved dem, før Mag. RAUNKJÆR omtalte dem for mig, og da havde han allerede klaret sig, at der i Sandalgebunden lever et lille Samfund af Dyr, af hvilke nogle i deres Ernæring maa være afhængige af Algerne, og andre Dyr lever af de første. Senere har jeg set, at Dr. TH. MORTENSEN har omtalt Forekomsten af smaa Insekter (Bledier) paa de store Sandflader ved Nymindesøen, der ofte ligger tørre¹).

Dr. WESENBERG-LUND har nu gjort disse Dyr-Samfund i Sandalgebunden til Genstand for et lidt nøjere Studium og meddelt mig følgende Iagttagelser over de der forekommende Dyr (S. 38—41).

¹) Rambusch: Ringkøbing Fjord (S. 61).

Sandalsgebæltets Overflade bærer talrige Spor af en i dette levende Fauna. Næsten overalt ser man enten smaa, hvide Hobe af løst Sand eller større Partier, som fremtræder med en lysere Farve, og hvis Overflade nærmere beset viser sig pletvis oprodet (Fig. 6). Saavel Hobene som de oprodede Pletter frembringes af et lille Insektsamfund, som, om end det maa siges at have sit Hjem overalt paa sandede Strandbredder, dog synes at naa sin smukkeste Udvikling, hvor Algerne binder Sandet, holder paa Fugtigheden og ved deres Tilstedeværelse betinger en rigere mikroskopisk Flora og Fauna.

Samfundet bestaar af et Antal tunnelgravende Biller, hørende til Slægterne *Bledius*, *Dyschirius* og *Heterocerus*. De er gjorte til Genstand for en systematisk Bearbejdelse af J. C. SCHÖDTE i dennes bekendte Arbejde: „*De tunnelgravende Biller Bledius, Heterocerus, Dyschirius og deres danske Arter*“¹⁾, der giver vigtige Bidrag til disse Insekters Systematik og geografiske Udbredning, men mindre beskæftiger sig med Dyrenes Biologi. Hovedformerne er de til Rovbilleslægten *Bledius* hørende to Arter: *B. bicornis* Ahrens og *B. arenarius* Payk.²⁾ Forstnævnte, der er den største, synes i alt Fald paa denne Lokalitet nøje knyttet til Sandalsgebæltet, *B. arenarius* findes ogsaa udenfor dette i det fuldkomment løse Sand, dels inde ved Klitfoden, dels længere ud mod Havet.

Tager man et Spadestik Jord i Sandalsgebæltet og brækker det optagne Parti i Stykker, finder man næsten altid et Antal fuldstændig lige og lodrette Gange, ca. 45 Millim. lange og 1—2 Millim. brede, alle indbyrdes parallelle. Disse Gange, hvis Sider ikke er tapetserede med noget Stof, aabner sig vistnok aldrig direkte paa Overfladen, men bøjer, naar de kommer ind i Sandalaget, horisontalt og løber nu i dette parallelt med Overfladen. De horisontale Gange er i alt Fald om Sommeren saa talrige, at man faar Indtryk af et over mange Tusind Kvadratmeter udbredt Net af anastomoserende Gange, fra hvilke de ovennævnte lodrette Gange sænker sig ned; disse kan paa en Bundflade af ca. 20 □ Centimeter optræde i et Antal af indtil 10—15. Det horisontale Gangsystem staar i Forbindelse med Omverdenen ved de talrige Huller, hvorigennem det udgravede Materiale, Sandhobene, opkastes.

I det horisontale Gangsystem, der altsaa er gravet i det Jordlag, som yder Samfundet sin Næring, færdes Bledierne og deres Larver, der begge lever dels af det mikroskopiske Dyreliv, særlig Nematoderne, dels af Algetraadene; disse kan findes i Dyrenes Maver. Saavel de udviklede Dyr som de graa, spæde Larver understyrede med lange Haar er hurtige Dyr. De lodrette Gange er vistnok overvejende Yngelgange og Retraitegange. I hvert Fald har jeg her kun fundet Æggene, der altid allægges enkeltvis. I deres Bund findes endvidere de større Larver, der er nær Forpupning, og som nu er ubevægelige og hvide af Farve. Umiddelbart før Forpupningen afgrænses den nederste Gangdel som Puppehule.

¹⁾ Naturh. Tidsskr., 3. R., 4. Bd. 1866. p. 141.

²⁾ Velvilligst bestemte af Dr. MEINERT.

Gangene graves vistnok overvejende af de udviklede Insekter; det er i hvert Fald kun dem, der kaster Jord ud af Hulerne; de færdes meget paa Overfladen, navnlig i lune Sommeraftner, hvor Parringen foregaar. Dette er allerede tidligere iagttaget af SCHIÖDTE.

Næst Rovbillerne er de hyppigst forekommende Biller Løhebillerne *Dyschirius* med Hovedarten *fossor*; ogsaa denne Slægt lever et gravende Liv paa sandede Bredder ved Hav og So. Paa denne Lokalitet lever den af Bledierne, som den jager i deres Gange; den færdes meget paa Overfladen og laver ligesom disse Sand-



Fig. 6. Sandalgebund paa Juvre Sande (Rømø) med Blediernes Sandhobe.
Fot. af E. W. Juli 1903.

hobe. Larven lever ganske paa samme Vis. Saavel Bledier som *Dyschirius* har, baade som Larver og udviklede Insekter, ypperlige Graveredskaber i deres Forben, der navnlig hos *Dyschirius* er byggede som Skovle med takket Yderrand.

I den inderste Del af Sandalgebæltet træffes endnu den til Heteroceridernes Familie hørende Slægt *Heterocerus*, dog kun repræsenteret af faa Arter. Ogsaa denne Slægt, der indbefatter smaa, flade, tildels gulspættede Biller, lever et gravende Liv; de synes at være sjældnere end de andre Former.

Sandalgelaget huser endvidere en stor Mængde Fluepupper og Fluelarver; til disse haves endnu et meget ringe Kendskab. Meget ofte finder man Sandet dels

i Sandalgebæltet, dels under *Glyceria*-Tuerne oprodet og gennemhullet; de oprodede Pletter kan ofte være ca. 1 □ Decim. store. Nærmere beset finder man talrige, ofte ca. 50—100, Fluor siddende paa disse Pletter. Fluorne (*Scatella æstuans*) borer Hoved og Forkrop ned i Sandet, gennemroder Overfladen og frembringer derved de talrige Huller. Dyrene, hvis Farve omtrent falder sammen med Sandet, letter ved den mindste Lyd og forsvinder, inden man er kommet saa nær, at man kan iagttage dem. Parringen foregaar paa disse Pletter; Æglægningen er ikke set; rimeligvis søger Fluorne deres Næring i Sandet. Endelig findes i Blediernes Gange ikke faa, meget smaa Snyltehvepse, der ikke er nærmere undersøgt.

Hele dette lille Insektsamfund lever utvivlsomt i sidste Instans af det mikroskopiske Dyre- og Planteliv, som er knyttet til Sandalgebæltet, altsaa de blaagronne Alger, Diatomeerne, men ogsaa enkelte Flagellater og en i Henseende til Individantal meget stor Mængde *Nematoder*; alle Krebsdyr synes derimod ganske at mangle.

Da *Nematoderne* utvivlsomt spiller den største Rolle, anmodede jeg min Ven, Docent Dr. L. A. JÄGERSKIÖLD, om godhedsfuldt at bestemme de hyppigst forekommende Former. Han oplyser da, at *Hypodontolaimus inæqualis* (Bastian) er den almindeligste¹⁾; Arten er tidligere paavist i Holland og ved Falmouth i England. Endvidere findes *Oncholaimus fuscus* Bastian, paavist samme Steder som foregaaende og i Bretagne, samt *Tripylloides vulgaris* de Man., fundet i Holland. Desuden forekommer ikke kønsmodne Individer af andre Arter.

Jeg bringer Dr. JÄGERSKIÖLD min Tak for den Beredvillighed, hvormed han overtog Bestemmelsesarbejdet af disse Former.

Da Prof. Warming og jeg i Dec. 1903 besøgte Fanø, var en af vor Ekskursions Hovedopgaver at skaffe Oplysninger om Insektsamfundets Levevis om Vinteren. En ret stærk Nattefrost havde desværre frosset Sandet til en Dybde af c. 8 Centim., hvorved Opgravning næsten var umuliggjort. I de store Sandklumper, som vi fik hugget løse, og som senere blev undersøgt, kunde hverken Insekter eller Gange paavises. Der er den største Sandsynlighed for, at Insekterne om Efteraaret forlader Sandalgerne Bælte og overvintrer under Græsrodderne i Klitten. De aabne Sandflader, der sikkert hver Vinter i kortere eller længere Tid er frosne dybt ned, maaske lige ned til Grundvandet, som allerede kan staa ved 10—12 Centim., er næppe Overvintringslokalitet for luftaandende Dyr, specielt saadanne, som paa Grund af deres gode Lokomotionsorganer hurtigt kan opsøge sig bedre Overvintringspladser; yderligere iagttagelser herom er dog ønskelige. Ved den mikroskopiske Undersøgelse af Algelaget paavistes *Nematoderne*, der som bekendt er i høj Grad ufølsomme og haardføre overfor Temperatursvingninger og Udtørring, i ubegrænset Mængde.

Insektsamfundet er næppe uden geologisk Betydning; man bør dog saavel efter Prof. Warmings som efter min Opfattelse vogte sig for at overdrive denne.

¹⁾ Se Jägerskiöld: Zum Bau des Hypodontolaimus inæqualis (Bastian), einer eigentümlichen Meeresnematode. Zoologischer Anzeiger, T. 27, 1904, p. 417.

Færdes man i Solskin og i ringe Blæst i Sandalgebæltet, ser man de Tusinder smaa, hvide Sandhobe ligge oven paa Sandbunden. Under en stærk Blæst fra Nord-vest iagttog i Juli 1903 baade Prof. Warming og jeg samtidig, førstnævnte paa Juvre Sande paa Rømø og jeg paa Søren Jessens Sande, hvorledes Sandhobene blæste af, ligesom vi begge den næste Dag hver paa sin Lokalitet saa nye Sandhobe dannede. Ganske samme Iagttagelse har allerede Mag. RAUNKJÆR gjort. Ved Dyrenes Virksomhed er der altsaa over iøvrigt bundne Sandflader skabt Flyvesand, fremkommet ved, at det af dem udgravede Sand er blevet soltorret og har mistet Sammenhængen mellem de enkelte Sandkorn. At tildele Insekterne større klitdannende Betydning vil dog formentlig være urigtig.

4. Sort Sand.

Af den foranstaaende Fremstilling af Dr. WESENBERG-LUND vil man have set, hvilken betydelig, hidtil npaaagtet Rolle Dyreeskrementer spiller ved Marskdannelsen. Jeg har gentagne Gange haft Lejlighed til at bekræfte hans Iagttagelse og set, at den brune Overflade af Mudderet paa Slikvaderne og i Marskgrofterne, som fra disse strække sig ind i Marskengene, er dannet af et meget fintkornet Lag af smaa Hydrobia-Ekskrementer. Paa Sandvaderne har Overfladen en gullig-brun Farve, der dog ofte ikke er Sandets helt naturlige; dette skyldes i mange Tilfælde Diatomeer. Men altsaa er Overfladens Farve intet Steds sort, hverken paa Slik-eller paa Sandvaderne eller paa Højsandene. Saa meget desto mere forbausset bliver man, naar man graver ned i Bunden og overalt eller dog overordentlig hyppigt vil finde, at Bunden fra lidt under Overfladen af (maaske $\frac{1}{2}$ —1 Centim. dybt) og til ofte meget betydelig Dybde er kulsort eller ejendommelig blaaligsort, i nogle Tilfælde graasort eller graalig. Jeg har kendt dette i mange Aar og antog, at det skyldtes organiske Masser; det var jo navnlig ret naturligt, at saadanne ophobedes paa Slikvaderne. Men paa Højsandene og Sandvaderne var det ganske vist mere mærkværdigt. Tilslidst blev det mig dog mistænkeligt, og da jeg antog, at hvis det var organiske Smaadele, som farvede Mudderet og Sandet sort, maatte de kunde eftervises under Mikroskopet, tog jeg en Del Prøver af den sorte Bund med til København for at undersøge dem. Det gik snart op for mig, at min Antagelse var urigtig; der kunde paavises sorte Overtræk over de enkelte Sandkorn, men ingen selvstændige sorte Smaapartikler af organisk Oprindelse, og det viste sig, at naar det sorte Sand havde ligget i kort Tid, kun faa Timer, udsat for Luften, affarvedes det — formodentlig ved Iltning — og fik Sandets sædvanlige Farve. Hermed stemte

det da godt, at Jordbundens Overflade altid har en sandgul eller brunlig Farve. Jeg opdagede endvidere, at ved Tilsætning af Saltsyre affarvedes Sandet ogsaa, under en stærk Udvikling af Svovlbrinte. Heraf fremgaar, hvad jeg senere har faaet bekræftet ved Analyse af et kemisk Laboratorium, at det sorte Sand er farvet af Svovljern.

Der maa altsaa foregaa en stærk Svovljerndannelse overalt i de nævnte Jordlag, baade i Slik- og Sandvader og paa Sandene — et Fænomen, som man, efter hvad jeg ellers kender til Bunden her ved vore Kyster, vil finde meget almindelig rundt omkring. Jeg kender det samme sorte Sand f. Eks. fra Holstens Vestkyst og fra Østersøens Kyster.

Svovljerndannelsen maa jo utvivlsomt foregaa ved Reduktioner af Havvandets svovlsure Salte i jernholdigt Sand; da der var al mulig Grund til at antage, at Organismer spiller en Rolle herved, ogsaa ved Stranden, anmodede jeg Stud. mag. M. G. BRUSENDORFF om at foretage en bakteriologisk Analyse af Sandet. Herved blev det oplyst for det første, at den undersøgte Prøve af Sand hverken indeholdt Skimmel-svampe eller Saccharomyceter, men derimod Bakterier i saadan Mængde, at 1 cc. Sand i Gennemsnit indeholdt 5380 Kim, dels *Bacillus subtilis*, dels smaa Spiriller og *Cladothrix dichotoma*; men for det andet gav han mig den Oplysning, at BEYERINCK 1895 og VAN DELDEN 1903¹⁾ havde behandlet og fuldstændig opklaret ganske det samme Fænomen. Efter BEYERINCK er det en almindelig Sag, at Svovljern findes overalt ved Kyster, der er skiftevis tørre og oversvømmede, saavel som i Søers, Dammes og Floders Mudder, og at det er en lille, anaerob, livlig Spiril, *Spirillum* (nu *Microspira*) *desulfuricans*, der besorger Sulfatreduktionen og Dannelsen af Svovljern. VAN DELDEN paaviste dernæst, at den Bakterie, som er virksom i Havvand og specielt paa Vaderne ved Hollands Kyster, er en anden Art, *Microspira æstuarii*. Det lykkedes da ogsaa for BRUSENDORFF at isolere denne Bakterie i Renkultur og at iagttage Dannelsen af Svovljern.

Skønt iagttagelserne fra Fanøs Vader altsaa i denne Sag ikke bringer noget væsentligt nyt ud over, hvad de to hollandske Forskere have meddelt, har jeg dog ikke villet undlade at indføre foranstaaende Bemærkninger her, fordi det hele Kendskab til disse Bakterier er saa nyt og aabenbart saa ufuldstændig kendt her hjemme, og fordi jeg allerede havde gjort en Del Undersøgelser og var paa rette Vej, da jeg erfarede, at Forholdet var oplyst.

¹⁾ BEYERINCK: Über *Spirillum desulfuricans* als Ursache von Sulfatreduction (Centralblatt f. Bacteriologi u. Parasitenkunde, I., 15. Jan. 1895). — A. VAN DELDEN: Beitrag zur Kenntniss der Sulfatreduction durch Bakterien (ibid. XI., 27. Okt. 1903).

5. Huller og Fordybninger i Strandenge.

Det har i mange Aar været Genstand for min Opmærksomhed, at der rundt om ved vore og Nabolandenes Kyster ikke findes nogen ægte Strandeng (Sylteng), derunder Marskengene indbefattede, uden at der i dem findes nogle ejendommelige Huller, hvis Form er ubestemt og uregelmæssig, hvis Størrelse er fra en Diameter paa maaske kun 1 Meter eller mindre op til mange Metre, og hvis Dybde ligeledes er forskellig; hos nogle staar Bredderne stejle, omtrent lodrette og skarpkantede og er 20—40 cm. høje, maaske mere, hos andre skraaner de jævnt, og medens nogle Huller er $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ m. dybe, vandfyldte og fulde af Mudder, saa man ikke kan vade over dem, er andre ganske ubetydelige, flade, skaalformede Lavninger, der er mer eller mindre græsklædte og tørre. Selv paa Færøerne har jeg paa den eneste lille Saltvandseng, som jeg der har set, truffet disse Huller, og efter f. Eks. MASSARTS Fremstillinger er de ogsaa til Stede i Belgien — rimeligvis overalt, hvor Sylteng med leret Bund danner sig. Fig. 7 viser dem i „Grønningen“ paa Fanos Nordende. I de vandfyldte Huller er Bunden ofte dækket af Salt- og Brakvandsalger, som Enteromorpha, Ulva, Cladophora'er, Rødalger, Blåretang o. a., der dog ikke trives godt i det stillestaaende, i Sommertiden ofte stærkt opvarmede Vand, de er tværtimod ofte i fuld Forraadnelse. Enkelte har jeg (ved Vesterhavet) set opfyldte af de sammenfiltrede, grønne, forholdsvis stærke Traade af Grønalgen *Chetomorpha Linum*. HOFMAN BANG skrev 1818 (l. c. p. 12), at man om Efteraaret finder *Conserva moniliformis* i Hullerne i vore Sylteng, og at dens slimede Traade opfylder Vandet, saa at det faar Udseende af en graa Gelé. I Vandhuller i Strandengene ved Nymindesø, som ofte er tørre i længere Tid, træffer man efter Dr. MORTENSEN (l. c. S. 63) en Mængde Blaagrønalger, især *Microcolens chthonoplastes* og *Lyngbya æstuarii*, der danner en c. 1''' tyk, sammenhængende, graa Skorpe over Bunden, saa at man kan trække den af i store Stykker som Papir; inde i og under dette Lag lever en hel Del Smaa dyr.

En ganske lignende Bund kan man træffe mangfoldige andre Steder; det er er aabenbart den samme Vegetation, som vi har paa Slikvaderne, og hvad Jordbunden angaar, da er den ogsaa ganske identisk: under et rødlig-brunt eller lerbrunt Lag, som er nogle Millim. til 1 Centim. tykt, kan man træffe den kulsorte af Svovljern farvede Bund.

Det samme Algedække omtaler HOFMAN BANG fra Odense Fjord (l. c.); han skriver: „Foruden den før omtalte Konferve findes endnu paa inddæmmede Steder en *Oscillatoria*, som meget tjener til at berede Jorden for de større Planter. Det er en *Oscillatoria æstuarii* Mertens [nu: *Lyngbya æstuarii*; se S. 26], der ofte som et Skind overtrækker et Vandstade af flere Kvadratalen. Konferverne holder sig ofte til Bunden i Vandet; denne *Oscillatoria* derimod i Vandskorpen. Det mørke-

grønne Filt, som denne danner, synker om Efteraaret til Bunds i Vandstadet, og danner med Konferverne et Lag af Dynd, hvoraf nye Planter af samme Art udvikler sig i det følgende Aar, og paa denne Maade kan endog temmelig dybe Grøfter og Vandsteder blive fyldte med en fed Dynd inden faa Decennier.“

I disse Huller træffes endvidere ofte en rig Vegetation af Purpursvovlbakterier¹⁾.

Ofte træffer man Zannichellier, Ruppier eller Vandaks (*Polamogeton pectinatus*) i de vandfyldte Huller eller et Selskab af Blaagrøn- og Strand-Kogleaks samt Strand-Siv (*Juncus maritimus*). En Vandranunkel, *Batrachium Baudotii*, er ikke sjælden, i alt Fald paa de østlige Strandenge. Denne kan være til Stede i saadan



Fig. 7. Grønningen ved Nordby; Udsigt mod SV. ind mod Klitterne.
Fot. Juli 1903 af Eug. W.

Mængde, at Vandhullerne i Blomstringstiden skinner hvide i lange Afstande. Ofte vokser den sammen med de nævnte to Arter Kogleaks.

Naar Vandhullerne i Sommertiden tørlægges, revner Bundens stive, brune, af Alger plettede og undertiden med Tusinder af smaa Snegle (Hydrobier) eller med nogle Blaamuslinger dækkede Ler uregelmæssigt i utallige Felter.

Kommer et saadant tørlagt Hul til at staa længe hen, inden det paany bliver vandfyldt, begynder Blomsterplanterne deres Forsøg paa at dække Bunden; den samme Udvikling, som jeg har omtalt tidligere (Videnskabel. Meddelelser, 1890) for Slikmarskens Vedkommende, iagttages da her; forst kommer Salturterne: smaa Kimplanter af Kveller og Strandgaasefod o. a. myldre frem, og snart ses smaa nedliggende og ofte rødfarvede Planter af dem; til dem slutter sig Mælder og Hindeknæ, Strand-Vejbred og Strand-Asters, Strand-Trehage o. fl. De enaarige kommer forst, de

¹⁾ WARMING: Om nogle ved Danmarks Kyster levende Bakterier. (Videnskabelige Meddelelser fra Naturhist. Forening i København. 1876).

fleraarige som Regel bagefter. Fra Hullets Rand begynder Andelgræsset at lægge sine nedliggende Skud hen over Leret, især hvis Hullet findes i dets Bælte. Er det fjærnere fra dette, vil snarere Kryb-Hvene, eller hvis det er en af de østlige Syltengene, hvorom det drejer sig, saa Knæbøjet Rævehale (*Alopecurus geniculatus*) lægge sig hen over Bunden, maaske i Samarbejde med Harril, Kokleare, Tigger-Ranunkel o. a. Hvis Hullet lades i Rø for Havet, vil det før eller senere blive dækket af et Grønsvær, og ofte ser man i Strandengene Lavninger, hvis Plantevækst og hele Ydre vidner om, at de er Huller i Strandengen, som Planterne paany har erobret sig.

I det øverste Lag af Bunden i disse Huller lever der foruden Blaagrøn-Alger ogsaa en rig Diatoméflora; Prøver af dem er meddelt ovenfor: Liste M (S. 33) og Liste O (S. 34), og efter det Trin af Udvikling, paa hvilket Hullet staar, ville Sel-skaber som dem i Liste K og L (S. 32), Liste P og Q (S. 33) utvivlsomt ogsaa forekomme.

Jeg har længe ikke været klar over Maaden, paa hvilken disse Huller opstaar, men tror nu at være kommen til et nogenlunde sikkert Resultat. Rimeligvis dannes de ikke alle paa samme Maade; nogle skyldes utvivlsomt en ufuldstændig Tilgroning af Engen, idet de landdannende Planter af en eller anden Grund ikke have erobret det hele Terræn, og idet Havets Oversvømmelser og Ophobning af døde eller levende Alger, der ligger og raadner paa Stranden, hindrer Blomsterplanterne i at dække Bunden.

Andre Huller er smaa Lagnner, der ved lave Strandvolde er blevne adskilte fra Havet; saaledes ofte ved Sandstrande, men ogsaa, skønt vistnok sjældnere, ved Strandenge. Paa Manøs Sydende findes f. Eks. saadanne smaa Huller skilte fra Havet ved Skalbunker; Strand-Kogleaks spiller en fremtrædende Rolle i dem, og fra Bredderne anstrenger Andelgræsset sig for at erobre dem.

Her kan erindres om de Lo'er paa Tipperne, som MENTZ omtaler¹⁾ og som er i nær Slægt med Hullerne i Engene.

Andre er opstaaede derved, at Havet bryder Kysten ned, gnaver sig ind i den og gør dette paa en meget uregelmæssig Maade, saa at der opstaar uregelmæssige Bugter, som senere delvis atter skilles fra Havet ved opkastede Vøld.

Langt hyppigere synes dog Syltengens Huller at dannes mere eller mindre fjærnet fra selve Havet, inde paa selve de gamle Engflader. Det er hidtil ikke opklaret, hvordan dette gaar til — mest vistnok, fordi det vel er om Vinteren, at de grundlægges, og da færdes Naturforskerne ikke ret meget i disse Egne. Tilsyneladende ligger Hullerne ganske umotiveret, ganske tilfældigt strøede om paa Engene, og lige saa umotiverede er deres Former. At de skyldes Havets Angreb er sikkert nok, og at de ikke er velkomne for Ejerne af Engene er lige saa sikkert; man ser undertiden ved Vesterhavet, at de gør Forsøg paa at lukke dem med Græstørv og lappe paa dem. Jeg tror, at Begyndelsen kan gøres paa forskellig Vis. Da jeg i April Maaned 1902 besøgte Marsken syd for Nordby, havde Havet staaet oppe over Engene

¹⁾ Rambusch l. c.

og endnu stod meget Vand tilbage (Fig. 8). Bølgeslaget havde meget tydeligt arbejdet i Bunden og udhulet denne dér, hvor den var mindst modstandsdygtig; paa sine Steder var Plantevækstens overjordiske Dele slidte bort, paa andre Steder stod navnlig de seje Tuer af Strand-Trehage eller af Strand-Vejbred, i mindre Grad Tuer af Andelgræs, omgivne af Vand som en gammel Borg af sine Grave (Fig. 8 og 9). Bølgerne havde slidt og arbejdet med Tuerne, der var mere eller mindre afslidte i



Fig. 8. En Marskeng efter Højvande. Fano.
Fot. April 1902 af E. W.

Randen, men de havde holdt ud, og Resultatet var bleven en lav Grøftdannelse rundt om dem eller dog paa flere Sider, hvis Bund var blottet for Plantevækst, men kunde være dækket af løst liggende Grønalger som Søsalat, Tarmalge, sammenfiltrede Traade af *Rhizoclonium* o. a.

Der behøvedes ikke megen Fortsættelse af denne Udviklingsgang for at føre til et dybere Hul. Saa snart Tang og Alger i større Mængder kastes op af Havet og ligger og raadner i de dannede Lavninger, synes Blomsterplanter at have meget vanskeligt ved at indvandre i dem. Hvad der aabenbart i høj Grad maa hjælpe Havet til at bryde Hul paa Engbunden er de Masser af Bændeltang, som undertiden

om Vinteren føres op ved Højvande. Man kan se store Bunker af Tang ligge paa Engene, og Beboerne ses i Foraarsmaanederne rive dem bort, fordi Erfaring har lært dem, at Græsvæksten kvæles under Tangen; naar en saadan Tangbunke er fjærnet, ses Plantevæksten under den ganske gul og etioleret. Det kan vel hænde, at Tangen kan tørre og derefter blæse bort, og det kan ogsaa ske, har man fortalt mig, at Græsvæksten er i Stand til at løfte Tangen op; men er denne til Stede i tykkere Masser, sker dette næppe. Har Tangmasserne paa denne Maade kvalt Græsvæksten, er her utvivlsomt et svagt Punkt i Bunden, som Stormfloderne eller ordinært Højvande lettere kan angribe og udhule.

Endnu en Faktor kan nævnes, som kan være medvirkende til Hullernes Dannelse, nemlig Køerne, der sædvanligvis drives paa Græs paa Strandengene og



Fig. 9. En Tuc af *Triglochin maritimum* i Marskeng paa Fanø.
Fot. April 1902 af E. W.

træde Græstæppet itu. Jeg har mange Steder set Bunden meget stærkt optraadt og hullet ved Kreaturerne.

Er en nogen Plet først fremkommen i en Strandeng, gaar Ødelæggelsen let videre; Vandet, som ved Højvande kommer til at staa paa Engen, arbejder sig dybere og dybere ned; de lodrette og skarpe Kanter, af hvilke Hullerne ofte begrænses, vidner tydeligt om, at Bolgeslaget arbejder mod Bredderne og bryder dem ned; undertiden hænger Grønsværet med sit Filt af Rødder og Rodstokke endog ud over Kanten som Vidnesbyrd om denne Nedbrydning.

Det er langt vanskeligere for et i en Strandeng dannet Hul at gro til, end det er for Engen at nydannes i sin Rand, i alt Fald ved Marskens Enge; thi Hullerne faar ikke den regelmæssige Tilførsel af Slik og Sand som Marskengens Rand mod Havet dér, hvor den overhovedet vokser i Udstrækning.

Sur les „vads“ et les sables maritimes de la mer du Nord.

Par

EUG. WARMING.

En collaboration avec MM. C. WESENBERG-LUND, E. ÖSTRUP et plusieurs autres.

Dans le mémoire qui va être résumé, la nature des côtes de la mer du Nord a été étudiée à des points de vue divers. Cette étude doit être considérée en partie comme un supplément à mes publications antérieures sur le même sujet; elle renferme des observations faites soit par moi-même — MM. E. ÖSTRUP, J. SCHMIDT et L. KOLDERUP ROSENVINGE ont bien voulu m'assister dans la détermination des plantes inférieures — soit, et surtout, par M. WESENBERG-LUND qui a entrepris, à ma prière, des recherches sur la faune de ces côtes.

1. Vads sableux.

Depuis Blaavandshuk (en Jutland) jusqu'à Texel (en Hollande) la mer voisine des côtes se trouve séparée de la grande mer extérieure par une barrière d'îlots, qui réunit les deux points cités. Cette région côtière de la mer, très peu profonde, présente des hauts-fonds étendus, et la marée étant très forte dans ces contrées un assez grand nombre des bancs en question découvrent à marée basse; on les désigne sous le nom de «vad» (dan. *vade*, all. *watt*, holl. *wad*; Plin^e parle du «mare vadosum»). Ces terrains émergés ont souvent une étendue de plusieurs kilomètres carrés, et les paysages soumis au jeu des marées présentent par conséquent, à marée basse, un aspect tout différent de celui qu'ils ont aux heures du flux, où la mer les couvre. Il y a deux espèces de vads, savoir: les vads sableux et les vads argileux; ces derniers sont formés d'une argile vaseuse; on les rencontre dans les eaux relativement tranquilles où se déposent les matières plus fines charriées par les cours d'eau. Les vads sableux, au contraire, présentent un sol ferme, composé de matériaux plus gros, de sables, qui ont été déposés dans les endroits où l'eau est plus agitée; ils sont accessibles aux piétons et praticables aux voitures. Les vads argileux sont surtout situés à l'est des îles, où ils sont

à l'abri du vent d'ouest; les vads sableux occupent des terrains plus exposés à la violence des flots (voir la carte, fig. 1, p. 5). Sur la faune des vads M. WESENBERG-LUND communique les observations suivantes faites en majeure partie dans l'île de Fanö (p. 49—53 l. 4).

Zone à *Arenicola* (voir fig. 1, p. 5).

«L'animal dont la présence est particulièrement caractéristique des vads sableux, c'est l'*Arenicola marina*. Tout vad découvert présente des milliers et des milliers de tortillons excrémentitiels, de petits monceaux de couleur foncée se dessinant en relief sur la plaine environnante striée par les ondulations laissées par les vagues et rendue luisante par le soleil qui se reflète sur sa surface humide. Vus à quelque distance, ces monticules communiquent au vad un aspect granuleux de teinte un peu foncée, et plus loin encore, à l'horizon, ces innombrables granulations noires se fondent en une zone d'un gris noirâtre. Il est évident que l'Arénicole joue un rôle assez important dans la genèse du vad.

On sait que la galerie creusée par l'Arénicole dans le sable a la forme d'un tube en U, long de 30 à 40 cm. Les deux branches sont parallèles; leur direction est perpendiculaire à la surface du sol. L'une des branches vient toujours aboutir au-dessous du tortillon excrémentitiel, l'autre se termine par une ouverture évasée en entonnoir (fig. 2, p. 7) du moins c'est toujours le cas pour les galeries d'Arénicole qu'on trouve dans les vads. Dans cet entonnoir l'Arénicole puise le mélange de sable et d'eau marine d'où elle tire sa nourriture (cf. la bibliographie, p. 6 et 7). L'entonnoir a de 4 à 8 cm. de diamètre sur 3—5 cm. de profondeur. L'Arénicole se nourrit de microorganismes contenus dans le sable. Parmi les échantillons de sable examinés, ceux qui ont été recueillis à la surface des vads au dehors des tortillons excrémentitiels présentent des quantités considérables d'*Ostracodes*, *Nématodes*, *Infusoires*, *Flagellés* etc., tandis qu'on n'en trouve pas dans les tortillons; ceux-ci ne renferment que du sable plus ou moins mêlé d'argile et de détrit. L'Arénicole ne mange que lorsque le vad se trouve couvert par les hautes eaux; à marée basse elle reste au fond de son tube; c'est un animal très sédentaire qui ne quitte jamais sa demeure, à ce qu'il nous semble. Il ne vit que dans un milieu composé de sable et d'une certaine proportion de petits organismes ou matières organiques; si cet élément organique fait défaut, l'Arénicole dépérit; il en est de même si les matières organiques sont trop abondantes. Notons en outre que cet animal n'habite qu'un sable d'une certaine finesse; on n'a jamais constaté sa présence dans du gravier. L'Arénicole vit en hiver de la même façon que pendant les mois d'été; il est peu probable qu'elle creuse sa galerie jusqu'à des profondeurs plus grandes que celle qu'elle atteint en été, la gelée ne gagnant certainement pas la partie courbée du tube. La reproduction de cet animal est peu connue, et sur ce point nos recherches n'ont pas donné de résultat définitif.

Dans la zone à *Arenicola* se rencontre en outre le *Cardium edule*. En se promenant sur les vads à marée basse on observe partout les petits jets d'eau expulsés par cet animal. Le vent et le jeu des vagues arrachent les coquilles du sol; on les trouve amoncelées sur le rivage avec des *Macra elliptica* et des *Tellina baltica* entremêlées çà et là. En quelques points la *Mya arcuaria* joue un certain rôle. La *Nereis diversicolor* est extrêmement fréquente dans cette zone. Dans les entonnoirs creusés par l'Arénicole on trouve à marée basse des *Crangon vulgaris*, *Jacra marina* etc., qui s'y réfugient à cause de l'eau qu'ils contiennent habituellement.

Zone à *Corophium* (voir fig. 1, p. 5).

Dans la partie la plus rapprochée des côtes, la surface des vads présente tout un réseau de sillons d'allure très irrégulière et si étroitement entrelacés qu'il n'y a pour ainsi

dire pas un centimètre carré de cette région qui ne soit sillonné de plusieurs rainures. La profondeur des sillons est de beaucoup inférieure à un millimètre; la largeur est de 2—3 mm. En outre le sol y est couvert d'immenses quantités de petites granulations qui, vues à une certaine distance, lui donnent un aspect assez curieux. La couleur du sol est d'un brun rougeâtre. Les traces dont nous venons de parler sont celles du *Corophium grossipes*. Cet amphipode fait défaut dans la partie extérieure de la zone à *Arenicola*; une région assez large lui est commune avec l'Arénicole, et du côté de la terre ferme il domine à l'exclusion presque totale de l'autre. Le *Corophium* s'y trouve en masses tellement énormes que la surface du vad est toute criblée des tubes creusés par lui. Ces galeries ont la forme d'un fer à cheval; leur profondeur n'est que de 3 à 4 cm. (quelquefois, en hiver, de 7 à 8 cm.). Les *Corophium* sont animés de mouvements très vifs; à marée haute ils quittent leur demeure et se promènent en rampant ou en nageant à la surface du vad; c'est ainsi que s'explique l'existence des sillons dont nous venons de parler. A l'approche de la basse mer, ils redescendent dans les trous et à l'aide de leurs longues antennes ils amoncellent aux deux entrées du tube un tas de matériaux puisés dans le sable environnant; ce sont là les petites élévations dont il était question tout à l'heure. Tant que les eaux sont basses, l'animal reste dans son trou occupé à avaler ces amas. Les excréments sont employés à revêtir les parois du tube; mes observations me font penser que rien n'en est rejeté au dehors. En hiver, M. WARMING et moi avons trouvé ces animaux cachés dans leurs galeries, tandis que le vad était gelé tout autour; ils étaient en vie mais engourdis par le froid; ils ne supportent probablement pas de longues gelées, et s'il arrive que les *Corophium* sont tués par le froid sur une longue étendue de cette zone, il faut croire qu'une invasion de dehors vient suppléer à la perte.

La zone à *Corophium* n'est pas toujours bordée par une région à *Arenicola*. Les *Corophium* occupent alors des vads entiers qui peuvent avoir plusieurs kilomètres d'étendue et qui sont toujours caractérisés par leur couleur brun rougeâtre et par leur aspect criblé. Ce genre de vads a été très bien décrit par M. GROVE qui les a rencontrés au cours de ses explorations dans les terrains alluviaux du Slesvig méridional. Moi-même j'ai eu l'occasion de les étudier dans la presqu'île de Tipper située dans le fjord de Ringkøbing, à 70 kilomètres environ au nord de Fanø.

Évidemment les *Corophium* sont moins liés à la constitution chimique et à l'état hygrométrique du sol que les *Arenicola*; on les rencontre dans des terrains trop secs pour convenir à ceux-ci, et ils prospèrent à merveille dans un sol presque dépourvu de sable. Comme les *Arenicola*, ils se nourrissent de la faune microscopique que renferment les couches superficielles du sol.

Importance géologique de la faune des vads sableux.

M. DAVISON est d'avis (voir p. 14) que le rôle de l'Arénicole dans l'économie de la nature, peut être comparé à celui du Lombric, et jusqu'ici la plupart des auteurs semblent avoir partagé cette opinion. Or il m'est absolument impossible de voir en quoi l'Arénicole des vads sableux serait capable d'améliorer le sol, c'est-à-dire, dans l'espèce, d'y provoquer la formation de terrains d'alluvion (*marsk*, all. *marsch*). Selon moi, son influence doit être de nature toute contraire; aussi bien y a-t-il très peu d'analogie entre son activité et celle du Lombric. Si ce dernier joue, en apportant à la lumière les couches de terre inférieures, un rôle important dans la formation de l'humus, ce fait est dû en partie à la structure de ses galeries rectilignes et en partie aussi à son mode d'existence qui n'est pas sédentaire; on sait, en effet, qu'il quitte souvent, pendant la nuit, le système de galeries habité par lui pour aller s'installer ailleurs. La galerie propre à l'Arénicole est d'une construction très différente (en fer à cheval); l'animal lui-même est très sédentaire. Si nous considérons ces faits, il est clair que

L'Arénicole n'est pas un animal capable de transporter jusqu'à la surface du sol des quantités considérables de terre qu'il aurait été chercher dans les couches inférieures pour en faire sa nourriture. La forme de sa galerie montre assez que cette hypothèse n'est pas fondée. C'est seulement lorsque l'Arénicole élargit sa galerie pour l'adapter à son propre accroissement ou bien dans le cas, hypothétique, où elle approfondit sa demeure, que les sables des couches inférieures sont transportés à la surface par son activité. Il va sans dire que les quantités de matières élevées de la sorte ne sont rien auprès de celles qu'elle fait tous les jours disparaître de la surface. A l'inverse de ce qui a lieu pour le Lombric, l'importance de l'Arénicole comme agent élévateur des couches inférieures est donc peu considérable.

L'habitude qu'ont les Lombrics de faire descendre dans leurs galeries les matières végétales pourries, pour les y absorber ensuite, peut très bien être comparée à celle des Arénicoles avalant les sables superficiels avec les matières animales microscopiques qu'ils contiennent; il y a toutefois cette différence que l'activité des Lombrics a pour effet d'augmenter la fertilité du sol, tandis que celle des Arénicoles diminue continuellement la quantité de matières organiques contenues dans les vads.

Grâce à l'activité des Arénicoles, les vads se couvrent d'innombrables monceaux excrémentitiels; n'étaient ces petites élévations, ils offriraient une surface lisse dont l'uniformité ne serait interrompue que par les stries ondulées laissées par les vagues. Or si, au moment où arrive le flot, on se tient à la limite extérieure de la zone à *Arenicola*, on verra comment les monticules sont renversés et dispersés par l'eau; à l'aspect chagriné du vad succède une apparence parfaitement lisse. En même temps on observera que le bord de la vague se colore en noir: plus est grand l'espace parcouru par la vague, et plus il se trouve d'argile et de matières organiques dans les monticules renversés, plus aussi sera large la bordure de vase charriée par le flot. A l'instant où les monticules s'effondrent, on peut observer directement que les particules plus foncées sont entraînées par l'eau, tandis que le sable reste en place. Il s'opère un triage, les matières plus légères et plus finement pulvérisées étant seules enlevées par la vague. En raison de ce qu'une surface lisse offre moins de prise aux attaques du flot que le ne ferait une surface chagrinée, j'en conclus que l'activité excrémentatrice de l'Arénicole a précisément pour effet d'empêcher l'amélioration du sol des vads. Selon moi, l'Arénicole est un agent trieur qui fait garder au vad son caractère sableux en diminuant la possibilité d'une formation de terrains argileux. La nature très différente des vads habités par l'Arénicole et des localités où vit le Lombric, nous fournit l'explication des résultats absolument contraires dus aux fonctions excrémentatrices des deux animaux. — Une circonstance qui semble plaider en faveur de mon hypothèse c'est que les grains augmentent de volume à mesure qu'on descend dans le sable; la partie inférieure de la galerie de l'Arénicole est entourée de grains trop gros pour traverser le canal digestif de cet animal.

Après avoir passé par dessus la zone à *Arenicola* une partie des matières vaseuses enlevées par le flot arrivent dans la région à *Corophium*. Ces derniers animaux s'en emparent à l'aide de leurs antennes, les attirent dans leurs galeries, les avalent, et lorsqu'elles sont sorties du tube digestif toutes mélangées de mucus, il en revêtent les parois de la galerie. Autrement dit, il se fait ici une fixation des matières vaseuses: l'activité des *Corophium* détermine la formation de terrains d'alluvion argileux. M. GROVE a démontré, dans un excellent travail (voir p. 13) le grand rôle joué par les *Corophium* dans la formation de ces sortes de terrain. On a contesté depuis la justesse de quelques-unes de ses observations; d'autres sont tombées dans l'oubli. Dans les grandes lignes je partage les vues de cet auteur, tout en croyant qu'il a un peu surfaît l'importance des *Corophium* au détriment d'autres animaux. — Notons encore que dans la partie intérieure de la zone à *Corophium* (et

des vads exclusivement habités par ces animaux) se rencontrent les Algues de coloration vert bleuâtre qui contribuent à l'épaississement de la couche vaseuse. Préparé par elles le sol pourra nourrir des plantes supérieures.

2. Vads argileux.

A Fanö le vad sableux dont je viens de faire la description est continué sur la côte orientale de l'île par un grand vad argileux (fig. p. 5); la plupart des observations que j'ai pu faire sur la faune des vads argileux ont été effectuées dans cette localité.

Il résulte de ce qui précède que dans les formations de terrains d'alluvion où les matériaux alluviaux se composent de sable, la faune joue un rôle bien plus important que la végétation; il en est autrement dans les cas où l'alluvion est constituée par de la vase. Ce sont les plantes qui sont surtout actives dans la fixation des vases et leur transformation en prés salés. Pour ce qui est de la faune, les espèces qui prédominent sont les *Hydrobia* et *Rissoa*, *Pontolimax capitatus*, *Littorina littorea* et *Mytilus edulis*. Les deux premières abondent à ce point que la surface du vad peut en prendre une teinte brun noirâtre. L'*Arenicola* manque, ou bien il n'est représenté que par des individus isolés. Les *Corophium* font absolument défaut, mais on en trouve dans les terrains définitivement conquis sur la mer qui occupent une région intérieure au vad. A marée basse les *Hydrobia* et les *Rissoa* de la zone à *Salicornia* grimpent jusque sur les branches terminales de ces plantes, où ils fixent les ouvertures de leurs coquilles au moyen d'un ciment de bave, ou bien ils s'enfoncent dans le sol de manière à laisser cependant un trou par où l'ouverture de la coquille communique avec la surface. Ces trous donnent à la vase habitée par les *Salicornia* un aspect criblé aux moments de marée basse. A l'arrivée du flux, l'air expiré par ces animaux reste pendant quelque temps enfermé dans les trous sous la forme de bulles de gaz; mais les bulles montent bientôt à la surface, après quoi les animaux quittent leurs trous. A la marée montante on entend sans cesse la crépitation des bulles qui crèvent. — La faune microscopique des vads a été peu étudiée jusqu'ici.

Importance de la faune des vads argileux pour la formation de ces terrains.

Les Gastéropodes sont actifs dans la formation des terrains d'alluvion argileux en tant que leur mucus sert à retenir les matières argileuses; cependant ils jouent sous ce rapport un rôle beaucoup moins important que ne le font les plantes.

En examinant la surface des vads argileux et notamment aux heures de basse mer et dans les endroits où elle est couverte de flaques d'eau, M. Warming et moi y avons trouvé toute une couche de petits corps cylindriques d'une teinte brun rougeâtre et longs d'environ un millimètre. Ce sont des excréments de Gastéropodes; la plupart sont dus aux *Hydrobia* et aux *Rissoa*. Un examen microscopique des couches inférieures nous y fera découvrir des quantités énormes de ces corps minuscules. Ce n'est pas trop dire que toutes les matières jetées sur les côtes par la mer subissent un processus d'excréméntation par lequel elles sont, du moins pour quelque temps, façonnées en boules excrémentitnelles. Selon moi, c'est à ce fait, dont l'importance n'avait pas été reconnue jusqu'ici, qu'il faut attribuer en première ligne l'influence de la faune sur la formation des terrains d'alluvion marine. Le processus d'excréméntation que subissent les matières alluviales dans les zones à *Corophium* et dans

tous les vads argileux, détermine cette formation. Au point de vue géologique, les terrains qui en résultent, et en particulier ceux qui ont été l'objet de nos explorations aux environs de Nordby (dans l'île de Fanö), sont constitués par des alluvions de vases marines (*gytje*, v. Post).

Il va sans dire qu'on trouve des formations intermédiaires entre les vads sableux et ceux dont la constitution est purement argileuse. La vue que nous donnons, à la fig. 3 (p. 22) de la côte occidentale du Holsten, montre une de ces formes de transition, un vad sablo-argileux, qui a été photographié à marée basse. — Un partage s'est établi entre les organismes qui l'habitent, les parties les plus élevées, qui sont les moins humides (celles qui ont sur la photographie une teinte plus foncée que les autres), sont couvertes de *Zostera nana* et de *Ruppia*, tandis que les régions submergées sont dépourvues de ces plantes; en revanche les Arénicoles y abondent.

3. Plaines sableuses inondables. Algues.

A l'extrémité nord-ouest de l'île de Fanö s'étend une plaine sableuse à surface horizontale, les «sables» de Sören Jessen («Sören Jessens Sande», lig. p. 5). Cette plaine n'est submergée que lorsque les malines, les tempêtes, etc. ont amené une élévation extraordinaire des eaux; dans sa partie la plus éloignée de la mer les phanérogames apparaissent. Du côté de la terre ferme les «sables» en question sont bordés de dunes ou d'une espèce de prairie arénacée dite le Grønning («prairie verte»). De telles plaines sableuses se rencontrent également dans la presqu'île de Skalling (fig. 1), dans le voisinage immédiat des îles de Manö, Römö (Juvre Sand et Halfs Sand), de l'île d'Amrum (Kniep Sand) et en plusieurs autres endroits des côtes de la mer du Nord. En grattant légèrement avec une canne la surface de ces plaines, on s'aperçoit que les sillons tracés sont de couleur vert foncé, et en examinant la chose de plus près, on découvre que cette teinte particulière est due à un lavis de Phycochromacées qui forme, immédiatement au-dessous de la surface, une couche de 3—5 mm. d'épaisseur. Une pareille couche d'Algues enlaçant les grains de sable se trouve, en outre des plaines sableuses inondables dont nous venons de parler, en d'autres points des côtes danoises, sur celles de la mer du Nord et çà et là sur les côtes baignées par le Cattégat et la mer Baltique. M. REINKE a observé ce phénomène dans le voisinage de Kiel (voir la note de la p. 23). Les sables dont les grains sont enlacés par ces Algues, forment un sol de consistance assez ferme et de teinte particulière: l'aspect d'ensemble ferait croire à l'existence d'un ciment composé de particules argileuses, qui toutefois, en réalité, fait souvent complètement défaut. Lorsque, par suite d'une invasion de la mer, et peut-être aussi de coups de vent violents, cette croûte à Phycochromacées a été déchirée, on trouve par-ci par-là les morceaux détachés de la croûte, et on observe que les trous laissés dans la surface du sol par les plaques enlevées sont d'une consistance plus molle que les parties environnantes du sol (fig. 4, p. 24). La couche d'Algues se rencontre parfois à des profondeurs plus considérables; je m'explique ce fait en supposant que les Algues ont été couvertes d'une couche de sable trop épaisse pour se laisser pénétrer par ces plantes.

Le grand nombre d'échantillons de «sable vert» que j'avais rapportés de mes excursions, ont été examinés par MM. KOLDERUP ROSENINGE, JOHS. SCHMIDT et ERNST ØSTRUP. M. Østrup a

déterminé les Diatomées contenues dans ces échantillons; MM. Kolderup Rosenvinge et Schmidt se sont chargés de la détermination des autres Algues, surtout de celle des Phycochromacées.

La liste des Phycochromacées, publiée à la page 26, ne comprend qu'un nombre restreint d'espèces dont les habitats diffèrent selon les espèces. Ce sont les gaines mucilagineuses de ces Algues qui servent de ciment aux grains de sable et en font souvent une sorte de croûte. Dans les localités où ces Algues sont moins fréquentes et où dominant entre autres espèces les Chlamydomonades, le sable est d'une cohésion faible. Parmi les Phycochromacées il y en a qui sont plutôt des formes pélagiques, mais le plus grand nombre des espèces citées ont décidément le sable pour habitat. A la p. 27 M. Schmidt énumère les Algues arénophiles qu'il avait déjà mentionnées dans son aperçu intitulé: «Cyanophyceæ Daniæ» (voir Botanisk Tidsskrift, 1899).

A l'encontre de ce qui a lieu pour les Algues proprement dites, les Diatomées sont représentées par une très grande quantité d'espèces. Qu'elles habitent vraiment les localités en question et ne s'y trouvent pas rejetées par hasard, nous pouvons le conclure du grand nombre de celles qui gardent leur endochrôme et restent mobiles même en plein hiver. La liste A (p. 28) donne les noms des espèces qui ont été recueillies vivantes, en décembre, dans l'île de Fanø. Les autres listes indiquent les espèces trouvées par M. Østrup dans les différents échantillons de sable recueillis par moi pendant les mois d'été; ces Diatomées proviennent des localités suivantes:

Celles de la

liste B, des vads sableux situés dans l'île de Fanø (Sønderho).

C, de plaines sableuses inondables occupant les parages voisins de l'île de Manø.

D, de plaines sableuses inondables, situées dans les îles de Fanø, Manø et Rømø.

E, de la région de vad sableux peuplée de *Salicornia herbacea*, île de Manø (voir fig. 5).

F, d'une plaine sableuse située en arrière de la ligne extérieure des dunes de Skagen.

G, de sables noirs situés dans l'extrémité nord de l'île de Fanø.

H, de sables verts et bruns recueillis sur la côte voisine des Kandesteder (Jutland septentrional).

I, de la grève voisine de Henne (Jutland occidental).

K, d'une surface de zone à *Salicornia* dans un vad argileux situé près de Nordby (île de Fanø). La flore représentée par cette liste diffère beaucoup de celle de la liste E, qui était, elle aussi, d'une végétation à *Salicornia*, mais qui avait poussé dans un sol sableux. Le rôle joué par le hasard dans ces différences ne peut pas être déterminé, vu le nombre trop restreint d'échantillons qui ont été comparés.

L, de cours d'eau et de fossés des terrains d'alluvion argileux situés dans les îles de Fanø et de Manø. Cette liste est imprimée ici en vue des comparaisons à établir.

M, des cavités que présentent les terrains d'alluvion et sur lesquelles nous allons revenir.

N, de la surface des terrains d'alluvion argileux où prédominent les *Glyceria maritima* et *Triglochin maritimum*.

O, d'un terrain excavé et dépourvu de gazon, situé dans l'île d'Amager, près du bois de Kongelund.

P, d'une prairie d'alluvion sableuse située dans les îles de Manø et de Fanø; les Diatomées citées ont vécu parmi des *Glyceria maritima* et des *Agrostis alba*.

Q, de localités semblables situées dans le voisinage du phare de Skagen, en arrière des dunes.

R: Citons enfin les espèces trouvées dans un échantillon de sable provenant des plaines sableuses de Raabjerg Mile, grand ensemble de dunes situé dans l'intérieur du Jutland septentrional, — mais qui présentent toutefois de grandes ressemblances avec celles des côtes.

D'après les résultats obtenus par M. ÖSTRUP, les Diatomées provenant des côtes sont presque toutes des espèces d'eau saumâtre ou salée, ce qui n'a rien de surprenant; de plus ce sont en grande majorité des espèces nomades; les espèces sédentaires et les espèces vivant en colonies sont rares. Les genres aux frustules réunis en rubans ou en chaînes ne sont pas non plus fréquents. L'échantillon J contient essentiellement des espèces d'eau douce quoiqu'il ait été recueilli assez près de la mer. Par contre il est très naturel que l'échantillon R ne renferme que des formes d'eau douce.

L'échantillon O, qui provient de l'île d'Amager, diffère des autres par sa richesse en *Nitzschia*. Il est vrai que le pré où il a été recueilli est situé sur les côtes du Sund, tandis que tous les autres échantillons ont été pris au bord de la mer du Nord, mais la localité d'où il provient semble d'ailleurs présenter la même nature que celles qui ont fourni les échantillons L et M et en partie les échantillons N.

Les échantillons provenant de Skagen (F et Q) contiennent surtout des espèces d'eau douce, aussi les localités en question n'étaient-elles pas situées dans le voisinage immédiat de la mer; cependant on y trouve aussi entremêlées quelques espèces d'eau salée ou saumâtre. On y a reconnu entre autres deux espèces essentiellement arctico-alpines, savoir *Navicula cocconeiformis* et *Cymbella Ceratii*.

Les flores des autres échantillons recueillis dans les vads et les plaines sableuses inondables présentent également de grandes différences, mais il faudrait des recherches plus étendues et plus complètes pour décider si elles sont entièrement fortuites ou bien si une relation de cause à effet les rattache à des différences de sol. La première hypothèse nous semble plus vraisemblable.

M. WESENBERG-LUND a fait des plaines sableuses inondables l'objet d'une étude particulière. Précédemment M. C. RAUNKJÆR m'avait donné communication (de vive voix) de l'existence de tout un petit monde animal dans ces sables. Il avait bien vu que les Algues servent de nourriture à quelques-uns de ces animaux et qu'il y en a d'autres qui se nourrissent de ces phytophages. Il avait observé en outre que les animaux qui creusent des tunnels rejettent de petits monceaux de sable à la surface des plaines sableuses. Ajoutons que M. TH. MORTENSEN avait fait une courte remarque sur l'existence de ces animaux dans les environs du fjord de Ringkøbing (p. 37). M. WESENBERG-LUND nous communique le compte-rendu suivant (p. 55—56) sur la

Faune de la zone à Algues arénophiles.

«La zone des Algues arénophiles est peuplée par une petite association de Coléoptères creuseurs de tunnels, appartenant aux genres *Bledius*, *Dyschirius* et *Heterocerus*. En été, ces animaux sont extrêmement abondants. Une quantité immense de petites galeries perpendiculaires descendent jusqu'à une profondeur de 3 à 4 cm. La partie supérieure de ces galeries prend en traversant la couche des Algues arénicoles une direction horizontale; elle aboutit à la surface du sol par un petit trou à travers lequel le sable est rejeté pour former ensuite sur la couche sombre et dure aux Algues arénophiles de petits monticules blanchâtres de faible cohésion (fig. 6, p. 39). Les *Bledius* prédominent; ils se nourrissent aux dépens de la faune microscopique très abondante ainsi que de Phycochromacées et de Diatomées. Les Nématodes sont très fréquents; ils sont surtout représentés par les *Hypodontolaimus inaequalis*, les *Oncholaimus fuscus* et les *Tripyloides vulgaris*. M. JÄGERSKIÖLD (Upsala) a bien voulu se charger de leur détermination. Les *Dyschirius* mangent les *Bledius*. On trouve en outre un grand nombre de Mouches et quelques Hyménoptères qui n'ont pas été déterminés. Il paraît qu'à l'approche de l'hiver toute cette association d'Insectes quitte la zone à Algues arénophiles; ils hibernent probablement dans les dunes.

Au point de vue géologique il convient de faire remarquer que grâce à l'activité exercée par ces animaux, une partie des sables emprisonnés par le lacis des Algues arénophiles est transformée en sables mouvants. Cette transformation s'effectue à mesure que le sable rejeté par les Insectes à la surface du sol est séché par le soleil et qu'il n'y a plus de cohésion entre les grains qui le composent; que le vent s'élève alors, et on voit les monticules désagrégés s'envoler en une poussière blanchâtre. Les Insectes jouent donc, dans la formation des dunes, un certain rôle dont il ne faut pourtant pas exagérer l'importance.»

4. Sable noir.

La surface des vads argileux et sableux, ainsi que celle des plaines sableuses inondables, est d'une couleur brune tirant quelquefois sur le jaune; cependant on trouve presque toujours, déjà à une profondeur de $\frac{1}{2}$ —1 cm., des sables dont la coloration est d'un noir de charbon. Un examen approfondi a démontré que c'est à du sulfate de fer que ces sables doivent leur couleur noire; en même temps il a été reconnu que ce phénomène a été étudié et éclairci par MM. BEYERINCK et VAN DELDEN (voir la note de la page 42). La présence d'Anaérobies a également été constatée par M. BRUSERDORFF.

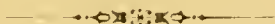
5. Origine des trous des prairies salées.

Dans toutes les prairies salées proprement dites que j'ai eu l'occasion d'explorer, et notamment dans celles qui ont un sol argileux, qu'elles soient du reste situées sur les côtes danoises, sur celles des Féroé ou ailleurs, on trouve des trous de forme irrégulière (fig. 7, p. 44) dont quelques-uns ont de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}$ m. de profondeur tandis que d'autres, peu profonds, sont creusés en écuelle. Il y en a qui sont remplis d'eau, à bords abrupts, ravinés par les eaux, d'autres, au contraire, ont été mis à sec, et le fond peut en être plus ou moins tapissé de plantes, ou bien il est absolument desséché, et sa surface, dépourvue de végétation, est burinée de lentes irrégulières; beaucoup sont couverts d'une couche de débris en putréfaction composée de *Zostera* et d'Algues et renfermant de grandes quantités de Bactériacées, surtout des Sulfo-bactériacées rouges; enfin on en trouve qui ont le fond couvert d'une végétation de Phycchromacées et de Diatomées semblable à celle qui a été mentionnée aux pages 26—27 et dans les listes G (p. 31), K et L (p. 32), N (p. 34), P et Q (p. 35); les Diatomées représentées par les listes M et O ont été trouvées dans ces sortes de trous. Il résulte de ce qui précède que les trous des prairies salées représentent des stades très différents de développement. Il n'est guère possible de douter que ce ne soit la mer qui les ait produits; seulement j'avais longtemps hésité sur la formation de ceux qu'on rencontre si souvent disséminés sur les prairies à une certaine distance de la plage. Toutefois je regarde aujourd'hui comme très certain qu'ils sont dus à des tas d'Algues et de *Zostera* rejetés sur la terre ferme par les hautes eaux. Ces plantes, qui ne tardent pas à se putréfier, ont détruit la végétation de la prairie dans les endroits où elles sont restées entassées, et ensuite elles ont été enfouies dans ces endroits peu résistants pendant les espaces de temps où le sol était constamment couvert par la mer. Les fig. 8 et 9 offrent des exemples de pareilles excavations produites, par le travail des hautes eaux, même dans un sol couvert d'un gazon vigoureux; dans ces endroits les végétaux ont souvent un aspect extrêmement trituré.

RECHERCHES SUR UNE CLASSE
DE
FONCTIONS MÉROMORPHES

PAR
DR. NIELS NIELSEN,
INSPECTEUR DE L'ENSEIGNEMENT MATHÉMATIQUE SECONDAIRE

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATH. AFD. II. 2



KØBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1904

Introduction.

Dans le présent Mémoire nous aurons à étudier les intégrales définies de la forme

$$\mathfrak{G}(x) = \int_0^1 \varphi(t) t^{x-1} dt,$$

où $\varphi(t)$, que nous désignons avec LAPLACE et ABEL comme *la fonction génératrice de la fonction* $\mathfrak{G}(x)$, doit être holomorphe aux environs du point $t = 0$, de sorte que la série de puissances correspondante

$$\varphi(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots$$

a son rayon de convergence égal à un au moins.

Nous désignons constamment par $\mathfrak{G}(x)$ une intégrale dont la fonction génératrice satisfait aux conditions susdites.

Supposons ensuite que nous ayons des valeurs limites de la forme

$$\lim_{n=\sigma} \frac{a_n}{n^\alpha} = \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases},$$

selon que $\alpha \geq \lambda$, nous désignons λ comme *l'ordre du coefficient* a_n ou comme *l'indice de la fonction* $\mathfrak{G}(x)$. Dans ce qui suit nous avons à étudier seulement les fonctions $\mathfrak{G}(x)$ à indice *fini*; c'est-à-dire fonctions dont l'indice λ ne dépasse pas une certaine quantité positive et finie.

Le but principal de nos recherches suivantes sera de développer les fonctions $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini dans une série de cette forme:

$$\mathfrak{F}_n(x) = \sum_{s=0}^{s=\sigma} \frac{n! A_{s,n}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)},$$

où les coefficients $A_{s,n}$ doivent être indépendants de x , et où n doit être égal à zéro ou à un positif entier déterminé. Dans ce qui suit nous désignons constamment par $\mathfrak{F}_n(x)$ une série convergente de la forme susdite, mais nous écrivons toujours $\mathfrak{F}(x)$ au lieu de $\mathfrak{F}_0(x)$.

L'ordre du coefficient $A_{s,n}$ est à définir à l'aide des valeurs limites analogues à celles appliquées dans la définition de l'ordre de a_n ; il est évident que l'ordre de $A_{s,n}$ doit toujours être *fini*.

Les intégrales définies de la même forme que $\mathfrak{G}(x)$, mais dont la fonction génératrice $\varphi(t)$ satisfait à d'autres conditions, jouent un rôle fondamental dans plusieurs mémoires récents de M. PINCHERLE¹⁾ et de moi²⁾ concernant pour la plupart la théorie des séries de factorielles.

Or, comme il fallait s'y attendre, les recherches suivantes sur la fonction $\mathfrak{G}(x)$ nous conduiront à des résultats très intéressants, à la fois au point de vue de la théorie générale des fonctions analytiques, par exemple concernant leur développement en séries infinies et leur intégration finie, et au point de vue plus particulier de la théorie de la fonction gamma.

I.

Propriétés fondamentales d'une série $\mathfrak{F}_n(x)$.

§ 1. Convergence uniforme de $\mathfrak{F}_n(x)$.

En développant les principes d'une théorie des séries de la forme

$$\mathfrak{F}_n(x) = \sum_{s=0}^{s=\alpha} \frac{n! A_{s,n}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)}, \quad (1)$$

où les coefficients $A_{s,n}$ sont indépendants de x , et où n désigne un entier fini non négatif, nous avons tout d'abord à démontrer ce théorème fondamental:

Désignons par \mathfrak{A} l'ensemble de tous les points non infiniment éloignés du plan des x à l'exception des points isolés $0, -1, -2, -3, \dots$, puis supposons convergente la série $\mathfrak{F}_n(x)$, alors cette série sera uniformément convergente dans tout le domaine \mathfrak{A} ; de plus, la convergence est toujours ou absolue ou non. Dans les points susdits exclus la fonction $\mathfrak{F}_n(x)$ a des pôles simples.

Quant à la démonstration de la convergence uniforme de $\mathfrak{F}_n(x)$, supposons que $\mathfrak{F}_n(x)$ soit convergente, où α est une quantité finie, puis désignons par x un autre nombre fini différent de zéro et les négatifs entiers; je dis que la série $\mathfrak{F}_n(x)$ sera également convergente.

¹⁾ Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei 1902, p. 139, p. 417; 8 novembre 1903. Rendiconti della Reale Accademia di Bologna 29 novembre 1903.

²⁾ Comptes rendus 30 décembre 1901 et 20 janvier 1902. Annales de l'École Normale (3), t. 19; 1902. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 17 janvier 1904. Ann. de l'Éc. Norm. (sous presse). Math. Ann. (sous presse).

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} A_s \zeta_s, \quad \sum_{s=0}^{s=\infty} A_s \eta_s, \quad \sum_{s=0}^{s=\infty} B_s \zeta_s, \quad \sum_{s=0}^{s=\infty} B_s \eta_s,$$

sont convergentes aussi; c'est-à-dire que $\mathfrak{F}_n(x)$ est certainement convergente, pourvu que $\mathfrak{F}_n(a)$ le soit.

De plus, l'équation (a) nous montre que $\mathfrak{F}_n(x)$ est absolument convergente ou non, selon que $\mathfrak{F}_n(a)$ l'est ou ne l'est pas, et vice versa; or, telle est la démonstration complète du théorème énoncé ci-dessus.

Supposons que l'ordre λ du coefficient $A_{s,n}$ soit de la forme $\lambda = 1 - \varepsilon$, où ε désigne une quantité positive aussi petite qu'on le veut mais d'une grandeur assignable, la série (a) sera absolument convergente; mais cela n'est pas vrai, si nous avons par exemple, pour $s > 1$,

$$A_{s,n} = \frac{(-1)^s (s+1)(s+2) \dots (s+n+1)}{\log s},$$

dans ce cas $\mathfrak{F}_n(1)$ est convergente, tandis que la série (a) n'est pas absolument convergente. C'est pourquoi nous avons appliqué la démonstration précédente, beaucoup plus générale.

Remarquons maintenant que la série obtenue en différenciant terme à terme la série $\mathfrak{F}_n(x)$ est uniformément convergente aussi dans le domaine \mathfrak{A} ; cette série nouvelle représente certainement¹⁾ la dérivée de $\mathfrak{F}_n(x)$, ou, ce qui revient au même, $\mathfrak{F}_n(x)$ est holomorphe dans tout le domaine \mathfrak{A} ; c'est-à-dire que nous avons démontré cette proposition remarquable:

Les séries $\mathfrak{F}_n(x)$ peuvent nous fournir des exemples d'une série infinie uniformément convergente, dont la somme est toujours une fonction holomorphe de x , quoique la série ne puisse jamais être absolument convergente.

Pour illustrer par un exemple ce fait intéressant révoqué en doute ou même nié par des géomètres distingués, posons:

$$\mathfrak{F}_n(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(s+1)(s+2) \dots (s+n)}{(x+s)(x+n) \dots (x+s+n)} \cdot \cos(sv),$$

où v désigne un angle réel non égal à un multiple de 2π ; il est bien connu que la série $\mathfrak{F}_n(1)$ n'est pas absolument convergente.

§ 2. Expression intégrale de $\mathfrak{F}_n(x)$.

Revenons maintenant à notre série générale $\mathfrak{F}_n(x)$, puis posons:

$$\varphi_n(t) = A_{0,n} + A_{1,n}t + A_{2,n}t^2 + A_{3,n}t^3 + \dots, \quad (2)$$

cette série de puissances a évidemment son rayon de convergence égal à l'unité au

¹⁾ U. DINI: Grundlagen etc. p. 150.

moins. Appliquons ensuite la définition intégrale de la fonction beta, nous verrons que cette autre série infinie

$$\varphi_n(t)(1-t)^n = \sum_{s=0}^{s=\infty} A_{s,n} \cdot t^s (1-t)^n \quad (2 \text{ bis})$$

sera intégrable terme à terme de $t = 0$ à $t = 1$, parce que $\mathfrak{F}_n(1)$ est convergente¹⁾, ce qui donnera cette formule générale :

$$\mathfrak{F}_n(x) = \int_0^1 \varphi_n(t)(1-t)^n t^{x-1} dt, \quad (3)$$

où il faut admettre généralement $\Re(x) > 0$; c'est-à-dire que nous avons démontré ce théorème général :

Les intégrales (3), où la fonction $\varphi_n(t)$ satisfait aux conditions susdites, sont les seules fonctions développables dans une série $\mathfrak{F}_n(x)$; inversement toutes ces fonctions sont développables aussi.

Comme corollaire de ce théorème, nous aurons la proposition suivante qui d'ailleurs est aussi une conséquence immédiate d'un théorème de M. LERCH²⁾ :

Supposons développable en série $\mathfrak{F}_n(x)$ une fonction donnée, ce développement ne peut être établi que d'une seule façon.

Posons par exemple

$$\varphi_n(t) = (1-t)^{p-n},$$

où p désigne un positif entier, nous aurons pour $p < n$

$$x(x+1) \dots (x+p) = \binom{n}{p} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(s+1)(s+2) \dots (s+n-p-1)}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)}, \quad (4)$$

dans le cas particulier $n = p+1$, le numérateur du terme sommatoire au second membre doit être égal à un; cette formule particulière appartient à STIRLING.

Supposons maintenant $p \geq n$, nous aurons au contraire cette série finie :

$$\frac{p!}{x(x+1) \dots (x+p)} = n! \sum_{s=0}^{s=p-n} \frac{(-1)^s \binom{p-n}{s}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)}. \quad (4 \text{ bis})$$

La formule obtenue de (4) en y mettant $p = 0$ nous conduira à une transformation intéressante de cette fonction célèbre de GAUSS :

$$\mathcal{V}(x) = -C + \sum_{s=0}^{s=\infty} \left(\frac{1}{s+1} - \frac{1}{x+s} \right) = D_x \log \Gamma(x), \quad (5)$$

où C désigne la constante d'EULER. Nous aurons en effet pour $\mathcal{V}(x)$ cette autre expression que je crois nouvelle :

¹⁾ U. DINI: Grundlagen etc. p. 521.

²⁾ Acta Mathematica, t 27, p. 347; 1903.

$$\psi(x) = -C + \sum_{s=0}^{s=\infty} \left(\frac{1}{s+n+1} - \frac{(s+1)(s+2) \dots (s+n)}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)} \right), \quad (6)$$

où n désigne un positif entier fini quelconque.

Quant à la démonstration de (6), désignons par $f_0(x)$ le second membre de (5), mais par $f_n(x)$ celui de (6), nous aurons pour $s = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$, en vertu du cas particulier susdit de (4), l'identité suivante :

$$f_{s+1}(x) - f_s(x) = 0,$$

et voilà la démonstration complète de (6).

§ 3. Sur la multiplication de deux séries $\mathfrak{F}(x)$.

Pour étudier le produit des deux séries

$$\mathfrak{F}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s}{x+s}, \quad \mathfrak{F}'(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{b_s}{x+s} \quad ^1)$$

considérons tout d'abord ce produit particulier :

$$\frac{b_n}{x+n} \cdot \mathfrak{F}(x);$$

l'identité évidente

$$\frac{1}{x+n} \cdot \frac{1}{x+p} = \frac{1}{n-p} \left(\frac{1}{x+p} - \frac{1}{x+n} \right)$$

nous conduira sans peine à une formule de la forme suivante :

$$\frac{b_n}{x+n} \cdot \mathfrak{F}(x) = \frac{a_n b_n}{(x+n)^2} - \sum_{s=0}^{s=\infty}{}' \frac{b_n}{s-n} \cdot \frac{a_s}{x+s} + \frac{b_n}{x+n} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty}{}' \frac{a_s}{s-n},$$

où les accents apposés aux signes de sommation indiquent qu'il faut supprimer dans les deux séries infinies figurant au second membre les termes qui correspondent à $s = n$.

Cela posé, mettons pour abrégé :

$$\mathfrak{F}_n = \lim_{x=-n} \left(\mathfrak{F}(x) - \frac{a_n}{x+n} \right)$$

$$\mathfrak{F}'_n = \lim_{x=-n} \left(\mathfrak{F}'(x) - \frac{b_n}{x+n} \right),$$

notre formule précédente se présente aussi sous cette forme plus élégante :

$$\frac{b_n}{x+n} \cdot \mathfrak{F}(x) = \frac{a_n b_n}{(x+n)^2} - \sum_{s=0}^{s=\infty}{}' \frac{b_n}{s-n} \cdot \frac{a_s}{x+s} + \frac{b_n \mathfrak{F}_n}{x+n},$$

¹⁾ Naturellement $\mathfrak{F}'(x)$ ne désigne pas la dérivée de $\mathfrak{F}(x)$, fonction que nous désignons constamment par $\mathfrak{F}^{(1)}(x)$.

d'où finalement:

$$\mathfrak{F}(x) \cdot \mathfrak{F}'(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s b_s}{(x+s)^2} + \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s \mathfrak{F}'_s + b_s \mathfrak{F}_s}{x+s}, \quad (7)$$

formule qui est certainement valable, pourvu qu'une seule des séries infinies figurant au second membre soit convergente.

Posons par exemple

$$a_s = b_s = (-1)^s s^{\frac{3}{2}},$$

les deux séries $\mathfrak{F}(x)$ et $\mathfrak{F}'(x)$ sont convergentes toutes les deux, tandis que la première des séries infinies figurant au second membre de (7) sera divergente; c'est-à-dire que la formule (7) n'est pas applicable dans ce cas.

Les conditions nécessaires et suffisantes qui doivent être remplies par les fonctions $\mathfrak{F}(x)$ et $\mathfrak{F}'(x)$ pour que la formule (7) soit applicable semblent être assez compliquées.

On voit que le produit figurant au premier membre de (7) ne peut jamais être développé dans une série de la forme $\mathfrak{F}(x)$, ce qui est évident parce que le produit susdit a toujours des pôles du second ordre dans les points 0, -1, -2, -3,

Cherchons maintenant une expression intégrale pour le produit susdit $\mathfrak{F}(x) \cdot \mathfrak{F}'(x)$. A cet effet, posons tout d'abord:

$$\frac{b_n}{x+n} \cdot \mathfrak{F}(x) = \int_0^1 f_n(t) t^{x+n-1} dt,$$

une intégration par parties donnera, pourvu que nous ayons à la fois

$$\Re x(+n) > 0, \quad f_n(1) = 0,$$

cette autre formule:

$$\frac{b_n}{x+n} \cdot \mathfrak{F}(x) = -\frac{1}{x+n} \cdot \int_0^1 f_n^{(1)}(t) t^{n+1} \cdot t^{x-1} dt.$$

Posons ensuite:

$$\mathfrak{F}(x) = \int_0^1 \varphi(t) t^{x-1} dt, \quad \mathfrak{F}'(x) = \int_0^1 \psi(t) t^{x-1} dt,$$

nous aurons évidemment:

$$f_n^{(1)}(t) = -b_n \cdot t^{-n-1},$$

ce qui donnera, parce que $f_n(1) = 0$,

$$t^n \cdot f_n(t) = \int_t^1 \frac{\varphi(a)}{a} \cdot b_n \cdot \left(\frac{t}{a}\right)^n da,$$

d'où

$$\frac{b_n}{x+n} \cdot \mathfrak{F}(x) = \int_0^1 dt \cdot t^{x-1} \cdot \int_t^1 \frac{\varphi(a)}{a} \cdot b_n \cdot \left(\frac{t}{a}\right)^n da,$$

ce qui donnera finalement, en vertu d'un théorème bien connu¹⁾, la formule générale

$$\mathfrak{F}(x) \cdot \mathfrak{F}'(x) = \int_0^1 \chi(t) t^{x-1} dt, \quad (8)$$

où nous avons posé pour abréger

$$\chi(t) = \int_0^1 \frac{\varphi(a)}{a} \cdot \psi\left(\frac{t}{a}\right) da. \quad (8 \text{ bis})$$

On voit que les formules (8) et (8 bis) sont vraies, pourvu qu'une seule des fonctions génératrices $\varphi(t)$ et $\psi(t)$ soit holomorphe dans l'intérieur du cercle $|t| = 1$. Dans une Note récente²⁾ j'ai démontré les mêmes formules dans le cas où une des deux fonctions $\varphi(t)$ et $\psi(t)$ est holomorphe à l'intérieur du cercle $|1-t| = 1$.

Or, en s'appuyant sur la théorie moderne des intégrales doubles, il n'est pas très difficile de démontrer la validité des deux formules susdites, pourvu que les intégrales $\mathfrak{F}(x)$ et $\mathfrak{F}'(x)$ aient un sens toutes les deux et que $\varphi(t)$ et $\psi(t)$ soient finies dans l'intervalle $0 < t < 1$; mais cette démonstration générale nous conduirait beaucoup trop loin ici.

II.

Les intégrales $\mathfrak{G}(x)$ développables dans une série $\mathfrak{F}_n(x)$.

§ 4. Développements formels.

Considérons maintenant cette intégrale:

$$\mathfrak{G}(x) = \int_0^1 \varphi(t) t^{x-1} dt, \quad (9)$$

où il faut admettre généralement $\Re(x) > 0$, tandis que

$$\varphi(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots, \quad |t| \leq 1; \quad (9 \text{ bis})$$

nous aurons évidemment ces deux identités:

$$\mathfrak{G}(x) = \int_0^1 \varphi_n(t) (1-t)^n t^{x-1} dt = \int_0^1 \varphi_{n+p}(t) (1-t)^{n+p} t^{x-1} dt, \quad (10)$$

où nous avons posé pour abréger:

$$\varphi_n(t) = \varphi(t) \cdot (1-t)^{-n}, \quad \varphi_{n+p}(t) = \varphi(t) \cdot (1-t)^{-n-p}, \quad (10 \text{ bis})$$

ce qui donnera:

$$\varphi_{n+p}(t) = \varphi_n(t) \cdot (1-t)^{-p}, \quad \varphi_n(t) = \varphi_{n+p}(t) \cdot (1-t)^p.$$

¹⁾ U. Dini: Grundlagen etc. p. 521.

²⁾ Rendiconti delle Reale Accademia dei Lincei, 17 janvier 1904.

Posons maintenant :

$$\varphi_n(t) = \sum_{s=0}^{s=\infty} A_{s,n} \cdot t^s, \quad \varphi_{n+p}(t) = \sum_{s=0}^{s=\infty} A_{s,n+p} \cdot t^s,$$

la règle de CAUCHY concernant la multiplication de deux séries infinies donnera immédiatement ces deux formules :

$$A_{s,n+p} = \sum_{r=0}^{r=s} \binom{p+r-1}{p-1} A_{s-r,n} \quad (11)$$

$$A_{s,n} = \sum_{r=0}^{r=p} (-1)^r \binom{p}{r} A_{s-r,n+p}, \quad (11 \text{ bis})$$

dont l'une est inverse à l'autre, et où il faut supprimer dans (11 bis), pour de petites valeurs de s , les coefficients $A_{q,n+p}$, dont le premier indice est négatif. Avec cette restriction, les deux formules (11) s'écriront aussi sous cette forme symbolique :

$$A_{s,n+p} = J^{-p} A_{s,n} \quad (12)$$

$$A_{s,n} = J^p A_{s-p,n+p}, \quad (12 \text{ bis})$$

où J et J^{-1} désignent les deux opérations fondamentales du calcul aux différences finies.

Posons particulièrement $n = 0$, les deux groupes de formules (11) et (12) nous conduiront de a_s à $A_{s,p}$ et inversement.

Cela posé, nous avons démontré ce premier théorème concernant le développement en série $\mathfrak{F}_n(x)$ de l'intégrale $\mathfrak{G}(x)$:

Supposons développable en série $\mathfrak{F}_n(x)$ et $\mathfrak{F}_{n+p}(x)$ l'intégrale $\mathfrak{G}(x)$, comme suit :

$$\mathfrak{G}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{n! A_{s,n}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)} \quad (13)$$

$$\mathfrak{G}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(n+p)! A_{s,n+p}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n+p)}, \quad (13 \text{ bis})$$

les deux groupes de formules (11) et (12) nous conduiront de l'une à l'autre de ces deux séries.

§ 5. Développement en série $\mathfrak{F}_{n+p}(x)$ de $\mathfrak{F}_n(x)$.

Quant aux développements (13) et (13 bis), nous avons à démontrer ce théorème fondamental :

Supposons développable en série $\mathfrak{F}_n(x)$ une intégrale $\mathfrak{G}(x)$, cette fonction est développable aussi dans une série $\mathfrak{F}_{n+p}(x)$, où p désigne un positif entier quelconque.

La démonstration de ce théorème s'établit à l'aide de la conclusion ordinaire de p à $p+1$; en effet, supposons convergente $\mathfrak{F}_n(x)$, nous avons à démontrer aussi la convergence de $\mathfrak{F}_{n+1}(x)$. A cet égard remarquons que nous avons généralement :

$$A_{s,n} = A_{s,n+1} - A_{s-1,n+1} \quad (a)$$

$$A_{s,n+1} = A_{0,n+1} + A_{1,n+1} + A_{2,n+1} + \dots + A_{s,n+1}. \quad (\beta)$$

Cela posé, il est très facile de démontrer cette proposition :

Les deux séries $\mathfrak{F}_n(x)$ et $\mathfrak{F}_{n+1}(x)$, formées avec les coefficients susdits $A_{s,n}$ et $A_{s,n+1}$, seront au même temps convergentes ou divergentes, si nous avons cette valeur limite :

$$\lim_{s=\infty} \frac{A_{s,n+1}}{(s+1)^{n+1}} = 0. \quad (14)$$

En effet, désignons par u_s^n et u_s^{n+1} les termes généraux des séries $\mathfrak{F}_n(x)$ et $\mathfrak{F}_{n+1}(x)$ susdites, nous aurons pour les termes de reste correspondants ces deux expressions :

$$\begin{aligned} R_{p,q}^n &= u_{p+1}^n + u_{p+2}^n + \dots + u_q^n \\ R_{p,q}^{n+1} &= u_{p+1}^{n+1} + u_{p+2}^{n+1} + \dots + u_q^{n+1}, \end{aligned}$$

puis appliquons cette identité :

$$\frac{(n+1)!}{w(w+1)(w+2) \dots (w+n+1)} = \frac{n!}{w(w+1) \dots (w+n)} - \frac{n!}{(w+1)(w+2) \dots (w+n+1)},$$

nous aurons immédiatement :

$$R_{n,q}^{n+1} - R_{p,q}^n = \frac{n! A_{p+1,n+1}}{(x+p+1) \dots (x+n+p+1)} - \frac{n! A_{q,n+1}}{(x+q+1) \dots (x+n+q+1)},$$

ce qui donnera, en vertu de (14), cette autre valeur limite :

$$\lim_{p=\infty} (R_{p,q}^{n+1} - R_{p,q}^n) = 0,$$

et voilà la démonstration complète de la proposition énoncée. De plus, nous aurons cette autre proposition :

Supposons convergente la série $\mathfrak{F}_n(x)$, nous aurons cette autre valeur limite :

$$\lim_{p=\infty} \sum_{s=0}^{s=p} \frac{A_{s,n}}{(p+1)^{n+1}} = 0. \quad (15)$$

En effet, posons pour abréger

$$\varepsilon_s = \left(\frac{s+1}{p+1} \right)^{n+1}, \quad 0 \leq s \leq p,$$

nous aurons les inégalités

$$1 \geq \varepsilon_{s+1} > \varepsilon_s;$$

divisons maintenant en deux parties la somme que nous avons à considérer

$$S_p = \sum_{s=0}^{s=p} \frac{A_{s,n}}{(p+1)^{n+1}} = \sum_{s=0}^{s=p} \varepsilon_s \cdot \frac{A_{s,n}}{(s+1)^{n+1}},$$

comme suit

$$S_p = \sum_{s=0}^{s=p'} \varepsilon_s \cdot \frac{A_{s,n}}{(s+1)^{n+1}} + \sum_{s=p'+1}^{s=p} \varepsilon_s \cdot \frac{A_{s,n}}{(s+1)^{n+1}},$$

où p' désigne un positif entier qui deviendra infini avec p , mais de sorte que

$$\lim_{p=\infty} \frac{p'}{p} = 0,$$

ce qui a lieu si nous supposons par exemple :

$$p' = \frac{p}{\log p}.$$

Cela posé, la proposition fondamentale due à ABEL donnera immédiatement cette valeur limite :

$$\lim_{p=\infty} \sum_{s=p'+1}^{s=p} \varepsilon_s \cdot \frac{A_{s,n}}{(s+1)^{n+1}} = 0,$$

parce que la série numérique $\mathfrak{F}_n(1)$ est convergente.

Quant à la première des deux sommes susdites, nous aurons pour toutes les fractions correspondantes ε_s la valeur limite

$$\lim_{p=\infty} \varepsilon_s = 0,$$

ce qui donnera de la même manière :

$$\lim_{p=\infty} \sum_{s=0}^{s=p'} \varepsilon_s \cdot \frac{A_{s,n}}{(s+1)^{n+1}} = 0,$$

et nous avons ainsi la démonstration complète de (15).

Or, la valeur limite (15) déduite, les formules (β) et (14) montreront que la série $\mathfrak{F}_{n+1}(x)$ sera convergente, pourvu que $\mathfrak{F}_n(x)$ le soit.

Comme corollaire du théorème général que nous venons de démontrer, nous trouverons cette proposition intéressante :

Supposons intégrable terme à terme de $t = 0$ à $t = 1$ la série de puissances (9 bis), l'intégrale correspondante $\mathfrak{G}(x)$ est développable dans une série $\mathfrak{F}_n(x)$, où n désigne un positif entier fini quelconque, car nous aurons toujours :

$$\mathfrak{G}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s}{x+s}. \quad (16)$$

Pour illustrer par un exemple d'un certain intérêt le développement d'une fonction $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini dans une série $\mathfrak{F}_r(x)$, posons :

$$\beta_n(x) = \int_0^1 \frac{t^{x-1}}{(1+t)^{n+1}} dt, \quad (17)$$

où n désigne un positif entier; nous aurons:

$$\beta_n(x) = \int_0^1 \frac{(1-t)^{n+1} t^{x-1}}{(1-t)^{n+1}} dt = \sum_{s=0}^{s=\infty} \binom{s+n}{s} \cdot \int_0^1 t^{2s+x-1} (1-t)^{n+1} dt,$$

ce qui donnera ce développement en série $\mathfrak{F}_{n+1}(x)$:

$$\beta_n(x) = (n+1) \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(s+1)(s+2) \dots (s+n)}{(x+2s)(x+2s+1) \dots (x+2s+n+1)}, \quad (18)$$

d'où, en posant $s' = \frac{s}{2}$ ou $s' = \frac{s+1}{2}$, selon que s est pair ou impair, ce développement en série $\mathfrak{F}_n(x)$:

$$\beta_n(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s (s'+1)(s'+2) \dots (s'+n)}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)}, \quad (18 \text{ bis})$$

série qui ne peut pas être transformée en une série $\mathfrak{F}_{n-r}(x)$, où r désigne un positif entier égal à n au plus; car la condition (14) n'est pas remplie ici.

La formule (18 bis) nous fournit un exemple d'une fonction $\mathfrak{G}(x)$ à l'indice n développable en une série $\mathfrak{F}_n(x)$. Cependant je n'ai pas réussi à démontrer généralement qu'une fonction $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini peut être développée dans une série de cette forme. Or, une telle recherche est certainement assez difficile dans tous les cas; appliquons en effet la formule (11) pour $n = 0$ à la fonction $\beta_n(x)$, nous trouvons les termes très éloignés de la série (18) sous forme de séries oscillantes entre des limites infinies.

§ 6. Développements de la fonction $J^n \mathfrak{G}(x)$.

Démontrons au contraire cette intéressante proposition concernant la fonction $J^n \mathfrak{G}(x)$:

La différence du n -ième ordre d'une fonction $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini λ est toujours développable en une série $\mathfrak{F}_n(x)$, pourvu que $n > \lambda$.

Nous aurons en effet, en vertu de (9):

$$J^n \mathfrak{G}(x) = (-1)^n \cdot \int_0^1 \varphi(t) (1-t)^n t^{x-1} dt, \quad (19)$$

ce qui donnera immédiatement:

$$J^n \mathfrak{G}(x) = (-1)^n \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{n! \cdot a_s}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)}. \quad (19 \text{ bis})$$

Pour la fonction $\beta_n(x)$ introduite dans la formule (17) et qui est de l'indice n , nous avons déjà convergente la série $\mathfrak{F}_n(x)$, savoir:

$$(-1)^n J^n \beta_n(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s (s+1)(s+2) \dots (s+n)}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)}, \quad (20)$$

tandis que les séries $\mathfrak{F}_{n-r}(x)$ correspondantes deviendront toujours divergentes, comme le montre clairement la valeur limite (14).

Enfin, supposons convergente la série

$$\mathfrak{F}_r(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{r! A_{s,r}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+r+s)},$$

nous aurons évidemment ces deux autres développements analogues :

$$(-1)^n J^n \mathfrak{F}_r(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{r! J^n A_{s-n,r}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+r)} \quad (21)$$

$$(-1)^n J^n \mathfrak{F}_r(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(r+n)! A_{s,r}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+r+n)}, \quad (21 \text{ bis})$$

Remarquons en effet que toutes les séries

$$\mathfrak{F}_r(x+1), \quad \mathfrak{F}_r(x+2), \quad \dots, \quad \mathfrak{F}_r(x+n)$$

sont convergentes; nous obtenons la formule (21) en réunissant, dans l'expression ordinaire obtenue pour la différence du n -ième ordre, les termes ayant le même dénominateur, mais la formule (21 bis) en réunissant, au contraire, tous les termes contenant le même numérateur.

III.

Nature analytique des intégrales $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini.

§ 7. Transformation de l'intégrale $\mathfrak{G}(x)$.

Il est vrai que la question concernant la possibilité du développement en série $\mathfrak{F}_n(x)$ d'une intégrale quelconque $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini est restée jusqu'ici sans réponse, mais en revanche il est très facile de démontrer ce nouveau théorème général et très intéressant :

Supposons fini l'indice d'une intégrale $\mathfrak{G}(x)$, il est possible de déterminer un positif entier n , tel que ce développement en série $\mathfrak{F}(x)$:

$$\mathfrak{G}(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \binom{x-1}{s} J^s \mathfrak{G}(1) + \binom{n-x}{n} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n}{(s+1)(s+2) \dots (s+n)} \cdot \frac{a_s}{x+s} \quad (22)$$

est convergente; le symbole $\Delta^n \mathfrak{G}(x)$ désigne comme ordinairement la différence du n -ième ordre de $\mathfrak{G}(1)$, savoir :

$$\Delta^n \mathfrak{G}(1) = \sum_{r=0}^{r=n} (-1)^n \binom{n}{r} \mathfrak{G}(n-r+1). \quad (22 \text{ bis})$$

Ce théorème démontré, nous aurons comme corollaire cette proposition générale concernant la nature analytique de l'intégrale $\mathfrak{G}(x)$:

Les intégrales $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini sont holomorphes dans toutes les parties finies du plan des x , en dehors des points isotés 0, -1, -2, -3, ..., où les fonctions en question ont généralement des pôles simples. Le résidu du pôle $-s$ est égal à a_s .

Or, au lieu du premier de ces deux théorèmes nous préférons démontrer l'autre théorème suivant, beaucoup plus général encore :

Désignons par $f(t)$ une fonction de t intégrable de $t = 0$ à $t = 1$, puis mettons :

$$W(x) = \int_0^1 f(t) t^{x-1} dt, \quad W(t, y) = \int_0^1 f(\alpha t) \alpha^{y-1} d\alpha, \quad (23)$$

nous aurons cette formule générale

$$W(x) - \sum_{s=0}^{s=n-1} \binom{x-1}{s} \Delta^s W(1) = (-1)^{n-1} \cdot n \cdot \binom{n-x}{n} \left(\int_0^1 \int_y^1 W(t, y) \cdot t^{x-1} dt \right) \quad (23 \text{ bis})$$

Pour établir la démonstration de ce théorème, introduisons cette suite de fonctions :

$$\begin{aligned} f_1(t) &= \int_0^t f(t) dt \\ f_2(t) &= \int_0^t f_1(t) dt \\ &\dots\dots\dots \\ f_n(t) &= \int_0^t f_{n-1}(t) dt, \end{aligned}$$

puis appliquons une formule intégrale bien connue, nous aurons :

$$f_n(t) = \frac{1}{(n-t)!} \cdot \int_0^t (1-\alpha)^{n-1} \cdot f(\alpha) d\alpha = \frac{t^n}{(n-1)!} \cdot \int_0^1 (1-\alpha)^{n-1} \cdot f(\alpha t) d\alpha,$$

ou, ce qui revient au même :

$$f_n(t) = \frac{(-1)^{n-1} t^n}{(n-1)!} (J_y^{n-1} W(t, y))_{y=1}. \quad (a)$$

Cela posé, une intégration par parties donnera, en vertu de (23),

$$W(x) = K_1 + (1-x) \int_0^1 f_1(t) t^{x-2} dt, \quad (\beta_1)$$

où K_1 désigne une constante par rapport à x ; pour déterminer la valeur de K mettons dans (β_1) $x = 1$, nous aurons :

ce qui donnera :

$$K_1 = W(1),$$

$$\frac{W(x) - W(1)}{1 - x} = \int_0^1 f_1(t) t^{x-2} dt, \quad (\gamma_1)$$

d'où, après une nouvelle intégration par parties :

$$\frac{W(x) - W(1)}{1 - x} = K_2 + (2 - x) \int_0^1 f_1(t) t^{x-3} dt, \quad (\beta_2)$$

ce qui donnera pour $x = 2$:

$$K_2 = -\frac{1}{1!} \cdot \mathcal{J}W(1),$$

de sorte que nous obtenons cette nouvelle formule :

$$\frac{W(x) - W(1) - \binom{x-1}{1} \mathcal{J}W(1)}{(1-x)(2-x)} = \int_0^1 f_2(t) t^{x-3} dt. \quad (\gamma_2)$$

Supposons maintenant vraie la formule générale

$$\frac{W(x) - \sum_{s=0}^{s=p-1} \binom{x-1}{s} \mathcal{J}^s W(1)}{(1-x)(2-x) \dots (p-x)} = \int_0^1 f_p(t) t^{x-p-1} dt, \quad (\gamma_p)$$

une nouvelle intégration par parties donnera pour le second membre de (γ_p) cette expression nouvelle :

$$K_{p+1} + (p+1-x) \cdot \int_0^1 f_{p-1}(t) t^{x-p-2} dt,$$

d'où, en posant $x = p+1$

$$W(p+1) - \sum_{s=0}^{s=p-1} \binom{p}{s} \mathcal{J}^s W(1) = (-1)^p p! K_{p+1}.$$

Or, d'après une formule fondamentale du calcul aux différences finies nous aurons

$$W(p+1) = \sum_{s=0}^{s=p} \binom{p}{s} \mathcal{J}^s W(1),$$

ce qui donnera pour K_{p+1} cette valeur :

$$K_{p+1} = \frac{(-1)^p}{p!} \cdot \mathcal{J}^p W(1),$$

et telle est, en vertu de (a), la démonstration complète de la formule générale (23 bis).

L'analogie entre notre formule générale (23 bis) et la formule d'interpolation de NEWTON est évidente; or, comme nous le démontrerons dans le paragraphe suivant, la formule (23 bis) nous conduira pour $n = \infty$ à une série convergente, ce qui n'a pas lieu généralement pour la formule de NEWTON.

Pour établir maintenant la formule (22) nous aurons à remplacer dans les formules précédentes la fonction $f(t)$ par cette série de puissances :

$$\varphi(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots,$$

ce qui donnera sans peine :

$$\frac{t^n}{(n-1)!} \cdot \int_0^1 (1-a)^{n-1} \varphi(at) da = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s t^{n+s}}{(s+1)(s+2) \dots (s+n)},$$

d'où, en vertu de (γ_p) , la formule (22), pourvu que le positif entier n soit plus grand que l'indice λ de l'intégrale $\mathfrak{G}(x)$.

Supposons particulièrement que $\mathfrak{G}(x)$ soit développable dans une série $\mathfrak{F}(x)$, la démonstration de (22) peut être établie en formant successivement, à l'aide de la série $\mathfrak{F}(x)$ elle-même, les premiers membres des formules (γ_p) .

§ 8. Applications.

Cette méthode s'applique immédiatement à la fonction $\mathcal{W}(x)$ de GAUSS introduite dans la formule (5), car l'identité numérique $\mathcal{W}(1) = -C$ nous permet d'écrire la formule (5) sous cette forme nouvelle :

$$\mathcal{W}(x) - \mathcal{W}(1) = - \binom{1-x}{1} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1}{s+1} \cdot \frac{1}{x+s};$$

de plus, nous aurons évidemment :

$$\mathcal{A} \mathcal{W}(x) = \frac{1}{x}, \quad \mathcal{A}^r \mathcal{W}(x) = \frac{(-1)^{r-1} (r-1)!}{x(x+1) \dots (x+r-1)},$$

ce qui donnera immédiatement, en vertu de (22), pour la fonction $\mathcal{W}(x)$ cette nouvelle expression :

$$\mathcal{W}(x) = -C + \sum_{s=1}^{s=n-1} \frac{(-1)^s}{s} \cdot \binom{x-1}{s} - \binom{n-x}{n} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n}{(s+1)(s+2) \dots (s+n)} \cdot \frac{1}{x+s}, \quad (24)$$

où n désigne un positif entier fini quelconque; la formule (24) est très remarquable si on la compare à la formule (6).

Considérons comme second exemple de (22) la fonction $\beta_n(x)$ introduite dans la formule (17), nous aurons immédiatement :

$$\beta_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \binom{x-1}{s} \mathcal{A}^s \beta_n(1) + \binom{n-x}{x} \cdot \beta(x),$$

où nous avons posé pour abrégier :

$$\beta(x) = \int_0^1 \frac{t^{x-1}}{1+t} dt = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{x+s}, \quad (25)$$

ou, ce qui revient au même:

$$\beta(x) = -D_x \log B\left(\frac{x}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \left(q\left(\frac{x+1}{2}\right) - q\left(\frac{x}{2}\right) \right). \quad (25 \text{ bis})$$

Or, je dis que la différence $J^r \beta_n(1)$ est un nombre rationnel; nous aurons en effet:

$$J^r \beta_n(1) = \int_0^1 \frac{(t-1)^r}{(1+t)^{n+1}} dt = \int_0^1 \frac{[(t+1)-2]^r}{(1+t)^{n+1}} dt,$$

ce qui donnera finalement, après un simple calcul, cette formule intéressante:

$$\beta_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \mathfrak{A}_{s,n} \cdot \binom{x-1}{s} + \binom{n-x}{n} \cdot \beta(x), \quad (26)$$

où nous avons posé pour abrégér:

$$\mathfrak{A}_{r,n} = -\frac{r! (n-r)!}{n! 2^{n-r}} + \sum_{s=0}^{s=r} \frac{(-1)^s \binom{r}{s} \cdot 2^s}{n-r+s}. \quad (26 \text{ bis})$$

IV.

Développement de $\mathfrak{G}(x)$ en série $\mathfrak{D}(x)$ de coefficients binomiaux.

§ 9. Développement de l'intégrale $W(x)$.

Dans la section précédente nous venons de soumettre l'intégrale définie $W(x)$, qui figure dans la première des formules (23), à une transformation intéressante; ici nous avons à considérer d'un autre point de vue l'intégrale susdite, ce qui augmentera beaucoup l'intérêt de la formule générale (23 bis).

A cet effet, prenons comme point de départ l'identité évidente

$$W(x) = \int_0^1 f(t) t^{x-1} dt = \int_0^1 f(t) [1 - (1-t)]^{x-1} dt,$$

puis remarquons que cette série de puissances, où $\Re(x) > 0$,

$$[1 - (1-t)]^{x-1} = \sum_{s=0}^{s=x} (-1)^s \binom{x-1}{s} (1-t)^s$$

est intégrable terme à terme de $t = 0$ à $t = 1$; un théorème bien connu concernant l'intégration d'une série infinie¹⁾ donnera ce résultat remarquable:

¹⁾ U. Dini: Grundlagen etc. p. 521.

Pour la fonction $W(x)$ susdite nous obtenons ce développement en série $\mathfrak{B}(x)$ de coefficients binomiaux:

$$W(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} A^s W(1) \cdot \binom{x-1}{s}, \quad (27)$$

convergente généralement, pourvu que $\Re(x) > 0$.

Cela posé, une comparaison des deux formules (23 bis) et (27) donnera ce corollaire intéressant:

Le terme de reste de la série infinie figurant au second membre de (27) se présente sous cette forme singulière:

$$R_{n-1}(x) = (-1)^{n-1} \cdot n \cdot \binom{n-x}{n} \cdot \int_0^1 (A_y^{n-1} W(t, y))_{y=1} \cdot t^{x-1} dt. \quad (27 \text{ bis})$$

Supposons particulièrement que la fonction génératrice $f(t)$ de $W(x)$ satisfasse aux conditions habituelles de nos recherches précédentes, savoir d'être holomorphe à l'intérieur du cercle $t = 1$ et que ses coefficients soient à ordre fini, nous aurons ce théorème plus particulier concernant l'intégrale $\mathfrak{G}(x)$:

Une intégrale $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini est toujours développable en série $\mathfrak{B}(x)$ de coefficients binomiaux, comme suit:

$$\mathfrak{G}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} A^s \mathfrak{G}(1) \cdot \binom{x-1}{s}, \quad \Re(x) > 0, \quad (28)$$

dont le terme de reste se présente sous cette forme remarquable:

$$R_{n-1}(x) = \binom{n-x}{n} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n}{(s+1)(s+2) \dots (s+n)} \cdot \frac{a_s}{x+s}. \quad (28 \text{ bis})$$

§ 10. Propriétés générales d'une série $\mathfrak{B}(x)$.

Généralement les séries $\mathfrak{B}(x)$ de coefficients binomiaux que nous venons d'introduire possèdent une suite de propriétés singulières, dont la plupart peuvent être démontrées par un procédé analogue à celui que j'ai appliqué dans mes recherches sur les séries de factorielles¹⁾.

Introduisons en effet la fonction auxiliaire

$$I_n(x) = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots (n-1) \cdot n^x}{x(x+1) \dots (x+n-1)},$$

où n désigne un positif entier fini, nous aurons évidemment cette valeur limite:

$$\lim_{n=\infty} I_n(x) = I(x),$$

¹⁾ Annales de l'École Normale (3), t. 19, p. 412; 1902.

tandis que le coefficient binomial se présente sous la forme nouvelle

$$\binom{x-1}{n} = (-1)^n \binom{n-x}{n} = \frac{(-1)^n}{\Gamma_n(1-x) \cdot n^x}, \quad (29)$$

d'où cette valeur limite, fondamentale dans ce qui suit :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{\binom{x-1}{n}}{\binom{y-1}{n}} \right| = \begin{cases} 0 \\ \text{quantité finie et déterminée} \\ \infty \end{cases} \quad (29 \text{ bis})$$

selon que $\Re(x-y) \gtrless 0$, et pourvu que ni x ni y soit égal à un positif entier.

Cela posé, considérons la série suivante de coefficients binomiaux :

$$\mathfrak{B}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \binom{x-1}{s}, \quad (30)$$

soumise seulement à la condition d'être convergente pour des valeurs finies de x , tandis que les coefficients a_s sont indépendants de x ; je dis que nous aurons ces deux propositions fondamentales :

Supposons finis tous les termes de la série $\mathfrak{B}(x)$, la série $\mathfrak{B}(x')$ sera certainement absolument convergente, pourvu que $\Re(x'-x) > 1$.

Nous aurons en effet, en vertu de (29),

$$\left| \frac{a_s \cdot \binom{x'-1}{s}}{a_s \cdot \binom{x-1}{s}} \right| = \frac{K}{n^{\Re(x'-x)}}, \quad (a)$$

où K désigne une quantité positive finie, ce qui démontrera immédiatement la justesse de notre assertion.

De plus, la formule (a) donnera cette nouvelle proposition :

Les deux séries à termes positifs

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \binom{\xi+i\eta-1}{s}, \quad \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \binom{\xi+i\eta'-1}{s},$$

où ξ, η et η' désignent des quantités réelles, sont en même temps convergentes ou divergentes.

Cela posé, il est très facile de démontrer le théorème général suivant :

Le champ de convergence absolue de la série $\mathfrak{B}(x)$ de coefficients binomiaux figurant au second membre de (30) est la partie finie du demi-plan situé à droite d'une certaine ligne perpendiculaire à l'axe des nombres réels. La série de ce genre obtenue pour l'intégrale définie $W(x)$ figurant dans (23) est absolument convergente, pourvu que $\Re(x) \geq 1$.

Démontrons maintenant que la forme très singulière des coefficients dans les

deux séries particulières figurant dans (27) et (28) est applicable aussi à la série générale (30), si cette série est convergente, pourvu que $\Re(x) > 0$.

Posons en effet dans (30) $x = n + 1$, où n désigne un entier non négatif, ce qui est permis, nous aurons :

$$\mathfrak{B}(n+1) = \sum_{s=0}^{s=n} a_s \cdot \binom{n}{s}, \quad (31)$$

ce qui donnera immédiatement cette formule générale,

$$a_n = \mathcal{J}^n \mathfrak{B}(1). \quad (31 \text{ bis})$$

Il est digne de remarque que les séries générales de la forme (30) admettent un développement du zéro; nous aurons en effet, pourvu que $\Re(x) > 1$:

$$(1-1)^{x-1} = 0 = \sum_{s=0}^{s=x} (-1)^s \binom{x-1}{s}. \quad (32)$$

Tout en me réservant de revenir dans une autre occasion sur les séries intéressantes $\mathfrak{B}(x)$, séries que M. PINCHERLE¹⁾ a étudiées récemment à un autre point de vue, je remarque en passant que nous avons cet autre théorème général :

Le champ de convergence, absolue ou non, d'une série $\mathfrak{B}(x)$ est aussi la partie finie du demi-plan situé à droite d'une certaine ligne perpendiculaire à l'axe des nombres réels. La distance entre cette ligne et la ligne parallèle qui détermine le champ de convergence absolue de $\mathfrak{B}(x)$ ne peut jamais être plus grande que l'unité.

Cependant la démonstration de ce théorème nous conduirait beaucoup trop loin ici.

§ 11. La fonction $\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot \mathfrak{B}(x)$.

En revanche nous avons à démontrer cet autre théorème singulier concernant la série $\mathfrak{B}(x)$ figurant dans (30), convergente pourvu que $\Re(x) > 0$:

Supposons convergente pour des valeurs finies de x la série $\mathfrak{B}(x)$ de coefficients binomiaux, cette série de puissances

$$f(t) = \sum_{s=0}^{s=x} (-1)^s a_s t^s \quad (33)$$

a son rayon de convergence égal à 1 au moins, et nous aurons cette représentation intégrale :

$$\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot \mathfrak{B}(x) = \int_0^1 \frac{f(1-t) \cdot t^{x-1}}{(1-t)^x} dt \quad (33 \text{ bis})$$

valable généralement, pourvu que $0 < \Re(x) < 1$.

¹⁾ Rendiconti delle Reale Academia dei Lincei (5) t. 11, p. 139, 417; 1902. Dans une lettre récente, datée le 14 avril 1904, M. PINCHERLE m'a communiqué la condition nécessaire et suffisante qui doit être remplie par une fonction développable en série $\mathfrak{B}(x)$ de coefficients binomiaux

Quant au rayon de convergence de la série de puissances $f(t)$, la formule (29) donnera cette valeur limite :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_n}{n^x} = 0,$$

valable dans tout le champ de convergence de $\mathfrak{B}(x)$; c'est-à-dire que la série de puissances (33) est certainement convergente, pourvu que $t < 1$.

Cela posé, introduisons dans l'intégrale définie figurant au second membre de (33 bis), au lieu de $f(1-t)$, la série (33), puis intégrons terme à terme, nous aurons, à l'aide d'un tel calcul *formel* :

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s a_s \cdot \int_0^1 (1-t)^{s-x} t^{x-1} dt = \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s a_s \cdot \frac{\Gamma(s+1-x) \Gamma(x)}{s!}; \quad (a)$$

or, supposons convergente la série $\mathfrak{B}(x)$, le second membre de (a) n'est autre chose que

$$\Gamma(1-x) \Gamma(x) \cdot \mathfrak{B}(x) = \frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot \mathfrak{B}(x);$$

c'est-à-dire qu'un théorème général concernant l'intégration d'une série infinie¹⁾ nous conduira immédiatement de (a) à (33 bis).

Posons maintenant dans (33 bis) $1-x$ au lieu de x , puis transformons l'intégrale définie ainsi obtenue en mettant $1-t$ au lieu de t , nous aurons de même :

$$\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot \mathfrak{B}(1-x) = \int_0^1 \frac{f(t) t^{x-1}}{(1-t)^x} dt,$$

d'où cette proposition remarquable :

Supposons que la fonction $f(t)$ satisfasse à cette équation fonctionnelle

$$f(1-t) = f(t),$$

la fonction $\mathfrak{B}(x)$ deviendra solution de cette même équation, savoir

$$\mathfrak{B}(1-x) = \mathfrak{B}(x).$$

Considérons par exemple la fonction $\mathcal{V}(x)$ de GAUSS, la formule (24) donnera immédiatement ce développement en série $\mathfrak{B}(x)$, dû à STERN²⁾ :

$$\mathcal{V}(x) = -C + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{s} \cdot \binom{x-1}{s}, \quad (34)$$

et valable, pourvu que $\Re(x) > 0$, ce qui donnera, en vertu de (33 bis), la formule intégrale

$$\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot (\mathcal{V}(x) + C) = \int_0^1 \frac{\log t \cdot t^{x-1}}{(1-t)^x} dt, \quad (35)$$

¹⁾ U. Dini: Grundlagen etc. 521.

²⁾ Zur Theorie der Eulerschen Integrale p. 39; Göttinger Studien 1847.

où il faut admettre $0 < \Re(x) < 2$, d'où cette série nouvelle:

$$\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot (\psi(x) + C) = - \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1}{(x+s)^2} \binom{x+s-1}{s}, \quad (36)$$

valable, pourvu que $\Re(x) < 2$.

Posons dans (36) $x = 1$, nous aurons une identité formelle, tandis que l'hypothèse $x = \frac{1}{2}$ donnera la série numérique pour $\pi \cdot \log 2$ que j'ai déduite récemment¹⁾ comme cas particulier des séries beaucoup plus générales.

La formule intégrale (35) est très intéressante du reste, parce qu'elle peut être considérée comme généralisation d'une autre formule intégrale très connue.

Différentions en effet par rapport à x l'identité

$$B(x, 1-x) = \frac{\pi}{\sin \pi x} = \int_0^1 \frac{t^{x-1}}{(1-t)^x} dt, \quad 0 < \Re(x) < 1;$$

nous aurons

$$\frac{\pi^2}{\sin \pi x} \cdot \cot \pi x = \int_0^1 \frac{\log(1-t) - \log t}{(1-t)^x} \cdot t^{x-1} dt. \quad (\beta)$$

Or, mettons dans (35) $1-x$ au lieu de x , puis transformons l'intégrale définie correspondante en remplaçant t par $1-t$; une soustraction des deux formules intégrales ainsi obtenues conduira immédiatement à (β) .

V.

Sur le développement en série de factorielles de $\mathfrak{G}(x)$.

§ 12. Impossibilité du problème général.

Le problème concernant la transformation *générale* d'une série $\mathfrak{F}_n(x)$ à une série de factorielles et inversement doit être désigné à l'avance comme *impossible*. En effet, nous savons que la somme d'une série convergente $\mathfrak{F}_n(x)$ est une fonction qui ne peut pas avoir, dans toutes les parties linies du plan des x , d'autres singularités que des pôles simples, tandis que les fonctions développables en séries de factorielles peuvent présenter aussi des singularités transcendantes; c'est-à-dire que de telles fonctions sont beaucoup plus générales que les séries $\mathfrak{F}_n(x)$. Or, cette différence entre les deux classes de fonctions susdites est également évidente à un point de vue purement analytique.

¹⁾ Annali di Matematica (3), t. 9, p. 218; 1903.

En effet, l'origine des séries de factorielles doit être cherchée dans des intégrales définies de la forme

$$\Omega(x) = \int_0^1 \varphi(t) \cdot t^{x-1} dt,$$

où la fonction génératrice $\varphi(t)$ doit être holomorphe aux environs du point $t = 1$ et cela de telle sorte que la série de puissances

$$\varphi(1-t) = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + \dots$$

a son rayon de convergence égal à un au moins; de plus, $\varphi(t)$ doit satisfaire à des conditions ultérieures faciles à indiquer du reste et qui se trouvent énumérées dans mes divers mémoires concernant la théorie des séries de factorielles¹⁾; M. PINCHERLE²⁾ a indiqué sous forme plus élégante quelques-unes des conditions susdites mais sans en altérer le caractère général.

Au contraire, pour que l'intégrale définie susdite représente une série $\tilde{\gamma}_n(x)$ la fonction génératrice $\varphi(t)$ doit être holomorphe aux environs du point $t = 0$ et satisfaire du reste aux conditions énumérées dans le § 2.

On voit par exemple que cette série de factorielles:

$$\int_0^1 \frac{t^{x-1}}{\frac{1}{2} + t} dt = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{s!}{x(x+1)\dots(x+s)} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{s+1},$$

convergente dans toute l'étendue du plan des x à l'exception des points isolés $0, -1, -2, -3, \dots$, n'est pas développable dans une série $\tilde{\gamma}_n(x)$.

Au contraire, la fonction

$$\int_0^1 \frac{t^{x-1}}{\frac{3}{2} - t} dt = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1}{x+s} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{s+1},$$

développable dans toutes les séries $\tilde{\gamma}_n(x)$, n'est pas développable dans une série de factorielles.

En somme, nous avons ce théorème général:

Les intégrales définies de la forme susdite représentent toutes les fonctions développables en série de factorielles et en séries $\tilde{\gamma}_n(x)$, pourvu que la fonction génératrice $\varphi(t)$ soit holomorphe à l'intérieur de ces deux cercles $|t| = 1$ et $|1-t| = 1$ et qu'elle satisfasse encore aux deux groupes des conditions ci-dessus énoncées.

On voit que cette condition est assez incommode pour des applications; M. PINCHERLE³⁾ a démontré, en suivant une méthode directe, que la transformation

¹⁾ Comptes rendus 30 décembre 1901. Annales de l'École Normale (3) t. 19; 1902. Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei 17 janvier 1904. Annales de l'École Normale (sous presse) Mathematische Annalen (sous presse).

²⁾ Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei 16 février 1902, 8 novembre 1903.

³⁾ Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. 2, p. 225-226; 1888. Journal de Ciencias Mathematicas e Astronomicas, t. 11, p. 129-135; Coimbra 1893.

susdite est certainement possible, pourvu que $\varphi(t)$ soit holomorphe à l'intérieur du cercle $|t| = 2$; mais généralement il semble impossible de donner sous une forme simple les conditions *suffisantes* et *nécessaires* qui doivent être remplies par une fonction développable à la fois en série de factorielles et en séries $\mathfrak{F}_n(x)$.

En effet, supposons vraie une identité de la forme

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{n! A_{s,n}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{s! b_s}{x(x+1)(x+2) \dots (x+s)}, \quad (37)$$

où les coefficients $A_{s,n}$ et b_s sont indépendants de x , puis chercherons à transformer l'une de ces séries en l'autre, une telle transformation, présente des difficultés, très intéressantes dans la théorie générale des séries dont la somme est une fonction analytique, et absolument inévitables pour le problème plus particulier qui nous occupe ici.

§ 13. Formules de transformation.

Quant aux formules de transformation qui nous conduiront de l'une à l'autre des deux séries (37), nous aurons tout d'abord :

$$\frac{n!}{(x+r)(x+r+1) \dots (x+r+n)} = \sum_{s=0}^{s=r} \frac{(-1)^s \binom{r}{s} (n+s)!}{x(x+1) \dots (x+n+s)}, \quad (38)$$

formule qui est une conséquence immédiate de l'identité intégrale

$$I = \int_0^1 (1-t)^n t^{x+r-1} dt = \int_0^1 t^n (1-t)^r (1-t)^{x-1} dt;$$

nous aurons en effet pour I cette expression nouvelle :

$$I = \sum_{s=0}^{s=r} (-1)^s \binom{r}{s} \cdot \int_0^1 t^{n+s} (1-t)^{x-1} dt,$$

et la définition intégrale de la fonction *beta* nous conduira immédiatement au but.

Quant à la transformation inverse de (38), nous avons les formules (4), savoir :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{n} \cdot \frac{p!}{x(x+1) \dots (x+p)} &= \binom{n-1}{p} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(s+1)(s+2) \dots (s+n+p-1)}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)} \\ \frac{p!}{x(x+1) \dots (x+p)} &= n! \cdot \sum_{s=0}^{s=p-n} \frac{(-1)^s \binom{p-n}{s}}{(x+s)(x+s+1) \dots (x+s+n)}, \end{aligned} \right\} \quad (38 \text{ bis})$$

où il faut admettre respectivement $n > p$ ou $n \leq p$.

Cela posé, prenons en premier lieu comme point de départ la série $\mathfrak{F}_n(x)$ figurant au premier membre de (37), puis substituons au lieu de ses termes les

expressions correspondantes obtenues de (38), nous aurons une série à double entrée J . Supposons ensuite qu'il soit permis de ranger les termes de J , de telle sorte que nous puissions réunir tous les termes contenant la même factorielle dans le dénominateur, nous aurons pour le coefficient général b_s cette expression :

$$b_{n+r} = (-1)^r \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \binom{r+s}{s} A_{r+s,n}, \quad (39)$$

où r désigne un entier non négatif, tandis que nous aurons :

$$b_{n-r} = 0, \quad 0 < r \leq n. \quad (39 \text{ bis})$$

Posons dans (37) $n = 0$, puis cherchons la différence du n -ième ordre des deux séries ainsi obtenues, nous arrivons précisément à la formule générale (37), ce qui s'accorde bien avec la forme singulière du second membre de (39) qui ne dépend de n que dans les coefficients $A_{r+s,n}$.

Or, je dis que l'identité (37) peut être possible, quoique l'expression (39) pour les coefficients b_s devienne illusoire.

En effet, posons, conformément à notre remarque concernant le nombre n , $n = 0$, puis mettons :

$$A_{s,0} = (-1)^s,$$

nous aurons pour la fonction $\beta(x)$ introduite dans la formule (25), ces deux développements :

$$\beta(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{x+s} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{s!}{x(x+1) \dots (x+s)} \cdot \frac{1}{2^{s+1}}; \quad (40)$$

c'est-à-dire :

$$b_r = \frac{1}{2^{r+1}}; \quad (41)$$

néanmoins la formule générale (39) nous donne ce coefficient fini et déterminé sous la forme illusoire :

$$(1+1)^{r-1} = \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s \binom{r+s}{s}. \quad (41 \text{ bis})$$

En second lieu, supposons donnée la série de factorielles qui figure au second membre de (37), puis appliquons les formules (38 bis), nous aurons de la même manière pour le coefficient général $A_{r,n}$ cette expression :

$$A_{r,n} = \sum_{s=0}^{s=n-1} \binom{r+n-s-1}{r} b_s + (-1)^r \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \binom{r+s}{s} b_{n+r+s}; \quad (42)$$

dans le cas particulier $n = 0$, il faut supprimer la série finie qui figure au second membre.

Or, je dis que l'identité (37) peut être possible, quoique l'expression générale (42) pour les coefficients $A_{r,n}$ devienne illusoire.

Pour illustrer aussi ce postulat par un exemple, posons $n = 0$ et

$$b_s = (-1)^s,$$

nous aurons ces deux développements :

$$\int_0^1 \frac{t^{x-1}}{2-t} dt = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s s!}{x(x+1)(x+2) \dots (x+s)} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1}{x+s} \cdot \frac{1}{2^{s+1}} ; \quad (43)$$

c'est-à-dire :

$$A_{r,0} = \frac{1}{2^{r+1}} ; \quad (43 \text{ bis})$$

néanmoins la formule générale (42) nous donne ce coefficient fini et déterminé sous la même forme illusoire (41 bis).

Ces résultats particuliers sont d'un grand intérêt à une époque où nous ne possédons aucune théorie exacte et développée des séries *divergentes*, parce qu'ils montrent que les séries à double entrée ne suffisent pas pour l'étude générale du développement d'une fonction analytique dans des séries de fonctions analytiques données.

Pour l'instant je ne connais pas d'autres développements que ceux qui liguent dans (37) et qui présentent cette singularité; par exemple, dans mes recherches sur les séries de *fonctions cylindriques*¹⁾ ou de *fonctions bernoulliennes*²⁾, les séries à double entrée donnent la théorie complète des développements de ces genres.

VI.

Les fonctions $D^{-1}\mathfrak{G}(x)$ et $J^{-1}\mathfrak{G}(x)$.

§ 14. Formules intégrales.

Il est digne d'intérêt que les séries $\mathfrak{F}(x)$ et les intégrales $\mathfrak{G}(x)$ soumises aux opérations fondamentales de l'Analyse et du calcul aux différences linies nous conduiront à des résultats analogues, ce qui est assez rare en effet dans la théorie des fonctions analytiques.

En premier lieu prenons comme point de départ cette intégrale $\mathfrak{G}(x)$:

$$\mathfrak{G}(x) = \int_0^1 \varphi(t) t^{x-1} dt,$$

¹⁾ Handbuch der Theorie der Cylinderfunktionen, Leipsic 1904

²⁾ Mathematische Annalen (sous presse).

nous aurons évidemment les deux autres représentations intégrales suivantes, très semblables entre elles et applicables là où est applicable l'intégrale donnée $\mathfrak{G}(x)$:

$$D^x \mathfrak{G}(x) = \int_0^1 \varphi(t) \cdot \log t \cdot t^{x-1} dt \quad (44)$$

$$\Delta \mathfrak{G}(x) = - \int_0^1 \varphi(t) \cdot (1-t) \cdot t^{x-1} dt, \quad (44 \text{ bis})$$

d'où ces expressions analogues pour l'effectuation des deux opérations inverses:

$$\int \mathfrak{G}(x) dx = \int_0^1 \varphi(t) \cdot \frac{t^{x-1} - 1}{\log t} dt + K \quad (45)$$

$$\Delta^{-1} \mathfrak{G}(x) = \int_0^1 \varphi(t) \cdot \frac{1 - t^{x-1}}{1-t} dt + \mathfrak{J}(x), \quad (45 \text{ bis})$$

où K désigne une constante arbitraire indépendante de x , tandis que $\mathfrak{J}(x)$ est une fonction quelconque de x soumise seulement à la condition de périodicité

$$\mathfrak{J}(x+1) = \mathfrak{J}(x). \quad (46)$$

Cela posé, on voit qu'il est possible de simplifier les deux formules (45) dans le cas particulier, où la fonction génératrice $\varphi(t)$ satisfait à cette condition

$$\lim_{t \rightarrow +0} ((1-t)^{-\lambda} \cdot \varphi(1-t)) = 0, \quad (47)$$

où λ désigne une quantité positive finie aussi petite qu'on le veut, mais d'une grandeur assignable; nous aurons en effet dans ce cas les formules plus simples:

$$\int \mathfrak{G}(x) dx = \int_0^1 \frac{\varphi(t)}{\log t} \cdot t^{x-1} dt + K \quad (48)$$

$$\Delta^{-1} \mathfrak{G}(x) = - \int_0^1 \frac{\varphi(t)}{1-t} \cdot t^{x-1} dt + \mathfrak{J}(x). \quad (48 \text{ bis})$$

Supposons plus généralement que $\varphi(t)$ ait, pour $t = 1$, une valeur finie et déterminée $\varphi(1)$, nous aurons ces deux autres formules:

$$\int \mathfrak{G}(x) dx = \varphi(1) \cdot \log x + \int_0^1 \frac{\varphi(t) - \varphi(1)}{\log t} \cdot t^{x-1} dt + K \quad (49)$$

$$\Delta^{-1} \mathfrak{G}(x) = \varphi(1) \cdot \mathcal{V}(x) + \int_0^1 \frac{\varphi(1) - \varphi(t)}{1-t} \cdot t^{x-1} dt + \mathfrak{J}(x), \quad (49 \text{ bis})$$

où $\mathcal{V}(x)$ désigne la fonction de GAUSS, introduite dans (5), ce qui est une conséquence immédiate des identités:

$$D_x \log x = \Delta \mathcal{V}(x) = \frac{1}{x} = \int_0^1 t^{x-1} dt.$$

Cela posé, appliquons les deux représentations intégrales suivantes:

$$\log x = \int_0^1 \frac{t^{x-1} - 1}{\log t} dt, \quad \psi(x) = \int_0^1 \frac{1 - t^{x-1}}{1 - t} dt - C, \quad (50)$$

où C désigne la constante d'EULER, les formules (49) s'écriront sous cette autre forme plus élégante:

$$\int \mathfrak{G}(x) dx = \int_0^1 \frac{\varphi(t)t^{x-1} - \varphi(1)}{\log t} dt + K \quad (51)$$

$$\mathcal{J}^{-1}\mathfrak{G}(x) = \int_0^1 \frac{\varphi(1) - \varphi(t)t^{x-1}}{1 - t} dt + \mathfrak{F}(x). \quad (51 \text{ bis})$$

§ 15. Développement en série $\mathfrak{F}(x)$ de $\mathcal{J}^{-1}\mathfrak{G}(x)$.

Quant aux développements en séries $\mathfrak{F}_n(x)$, nous avons démontré, dans le § 2, qu'il est possible de déterminer un positif entier fini n , tel que $\mathcal{J}^n(\mathfrak{G}(x))$ devienne développable en série $\mathfrak{F}_n(x)$. Pour les deux fonctions

$$D_x \mathfrak{G}(x) \text{ et } \int \mathfrak{G}(x) dx,$$

les formules précédentes montrent immédiatement la vérité de cette proposition:

La dérivée et l'intégrale indéfinie d'une fonction $\mathfrak{G}(x)$ ne sont jamais développables en séries $\mathfrak{F}_n(x)$.

Quant à l'intégrale finie $\mathcal{J}^{-1}(\mathfrak{G}(x))$, nous aurons, au contraire, en vertu de (49 bis), ce résultat:

Supposons finie et déterminée la valeur de $\varphi(t)$ pour $t = 1$, et supposons de plus que la série de puissances

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} [\varphi(1) - (a_0 + a_1 + a_2 + \dots + a_s)] \cdot t^s \quad (52)$$

soit intégrable terme à terme de $t = 0$ à $t = 1$, nous aurons ce développement en série $\mathfrak{F}(x)$:

$$\mathcal{J}^{-1}(\mathfrak{G}(x)) - \varphi(1) \cdot \psi(x) + \mathfrak{F}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\varphi(1) - (a_0 + a_1 + a_2 + \dots + a_s)}{x + s}. \quad (52 \text{ bis})$$

Dans le cas particulier, où la série numérique

$$\varphi(1) = a_0 + a_1 + a_2 + a_3 + \dots \quad (\alpha)$$

est convergente, les coefficients de la série $\mathfrak{F}(x)$ figurant au second membre de (52 bis) ne sont autre chose que les termes de reste de la série (α) ; cependant la convergence de (α) n'est pas nécessaire pour rendre convergente la série $\mathfrak{F}(x)$ susdite.

Considérons par exemple la fonction $\beta(x)$ introduite dans (25), nous aurons immédiatement:

$$\beta(x) + (\beta(x+1)) = \frac{1}{x},$$

ce qui donnera :

$$\mathcal{J}\beta(x) = \frac{1}{x} - 2\beta(x),$$

où, ce qui revient au même :

$$\mathcal{J}^{-1}\beta(x) = \frac{1}{2}\psi(x) - \frac{1}{2} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{x+s} + \mathfrak{F}(x),$$

quoique la série qui correspond à (α) , savoir la série

$$1 - 1 + 1 - 1 + 1 - \dots,$$

ne soit pas convergente.

§ 16. Applications de la fonction $\omega_1(x)$.

Considérons maintenant à un autre point de vue les fonctions $D^{-1}\mathfrak{G}(x)$ et $\mathcal{J}^{-1}\mathfrak{G}(x)$, où $\mathfrak{G}(x)$ est supposée développable dans une série $\mathfrak{F}(x)$

A cet effet posons :

$$\omega_1(x) = \log x - \psi(x); \quad (53)$$

une formule intégrale due à CAUCHY¹⁾ donnera,

$$\omega_1(x) = \frac{1}{2x} + \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} \right) e^{-tx} dt = \frac{1}{2x} + \int_0^1 \left(\frac{t}{1-t} + \frac{1}{\log t} + \frac{1}{2} \right) \cdot t^{x-1} dt, \quad (53 \text{ bis})$$

où il faut admettre $\Re(x) > 0$.

Cela posé, il est très facile de démontrer la proposition fondamentale suivante :

Supposons convergente la série

$$\mathfrak{F}(x) = \int_0^1 \varphi(t) t^{x-1} dt = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s}{x+s},$$

les deux autres séries infinies

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \log \left(\frac{x+s}{s+1} \right), \quad \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \omega_1(x+s) \quad (\beta)$$

seront convergentes aussi.

Quant à la première des séries (β) , le développement très connu

$$\log \left(\frac{x+s}{s+1} \right) = \frac{1}{1} \cdot \frac{1-x}{s+1} - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1-x}{s+1} \right)^2 + \dots$$

nous conduira immédiatement au but, parce que la série numérique $\mathfrak{F}(1)$ est con-

¹⁾ Voir la note p. 39.

vergente. Pour démontrer aussi la convergence de la seconde des séries (β), remarquons que la série de puissances

$$\varphi(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots$$

est intégrable terme à terme; un théorème très connu¹⁾ donnera, en vertu de la seconde intégrale (53 bis), cette formule intégrale:

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \left(\omega_1(x+s) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{x+s} \right) = \int_0^1 \left(\frac{t}{1-t} + \frac{1}{\log t} + \frac{1}{2} \right) \varphi(t) t^{x-1} dt, \quad (54)$$

ou, ce qui revient au même:

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \omega_1(x+s) = \frac{1}{2} \cdot \tilde{\gamma}(x) + \int_0^x \left(\frac{1}{e^t-1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} \right) \varphi(e^{-t}) e^{-tx} dt, \quad (54 \text{ bis})$$

où il faut supposer généralement $\Re(x) > 0$.

Appliquons maintenant l'identité suivante:

$$\omega_1(x) = \omega_1(x+1) + \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) - \frac{1}{x};$$

nous verrons que la série infinie figurant au premier membre de (54 bis) est convergente encore, pourvu que $\Re(x) > -1$, et ainsi de suite.

Cela posé, nous aurons évidemment:

$$\int_1^x \tilde{\gamma}(x) dx = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \log \left(\frac{x+s}{s+1} \right), \quad (55)$$

landis que nous pouvons admettre:

$$\Delta^{-1} \frac{1}{x+s} = \psi(x+s) - \log(s+1) = \log \left(\frac{x+s}{s+1} \right) - \omega_1(x+s),$$

ce qui donnera ce théorème intéressant:

Supposons convergente la série $\tilde{\gamma}(x)$, il est possible de déterminer une valeur de $\Delta^{-1} \tilde{\gamma}(x)$, telle que:

$$\int_1^x \tilde{\gamma}(x) dx - \Delta^{-1} \tilde{\gamma}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot \omega_1(x+s), \quad (56)$$

ou bien, sous forme d'une intégrale définie:

$$\int_1^x \tilde{\gamma}(x) dx - \Delta^{-1} \tilde{\gamma}(x) = \int_0^x \left(\frac{1}{e^t-1} - \frac{1}{t} + 1 \right) \varphi(e^{-t}) e^{-tx} dt; \quad (56 \text{ bis})$$

dans cette dernière formule il faut admettre généralement $\Re(x) > 0$.

¹⁾ U. DINT: Grundlagen etc. p. 521.

VII.

Applications à la fonction $\mathfrak{X}(x, y)$.

§ 17. Applications des formules générales.

Comme un premier exemple des applications de notre théorie générale nous avons à étudier une fonction particulière à deux variables indépendantes qui mérite être considérée séparément à cause de ses propriétés intéressantes, savoir la fonction :

$$\mathfrak{X}(x, y) = \int_0^1 \frac{t^{x-1}}{y+t} dt, \quad (57)$$

où il faut admettre $\Re(x) > 0$, tandis que y peut être une quantité finie quelconque hors des valeurs négatives qui satisfont aux inégalités

$$0 \geq y \geq -1,$$

valeurs pour lesquelles l'intégrale susdite deviendra illusoire.

Supposons maintenant $|y| \geq 1$ et y différent de -1 , nous aurons ce développement en série $\mathfrak{F}(x)$:

$$\mathfrak{X}(x, y) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{y^{s+1}} \cdot \frac{1}{x+s}, \quad (58)$$

valable pour une valeur finie quelconque de x .

De plus, des intégrations par parties donnent cette série de factorielles :

$$\mathfrak{X}(x, y) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{s!}{x(x+1)\dots(x+s+1)} \cdot \frac{1}{(y+1)^{s+1}}, \quad (59)$$

convergente dans toute l'étendue du plan des x , à l'exception des points isolés $0, -1, -2, -3, \dots$, pourvu que $|y+1| > 1$, et dans le demi-plan déterminé par l'inégalité $\Re(x) > 0$, si nous avons particulièrement $|y+1| = 1$ mais y différent de 0 .

Appliquons maintenant les formules de transformation (38) et (38 bis), il sera possible de passer de (58) à (59), pourvu que $|y| > 1$, tandis (39) deviendra illusoire pour $|y| = 1$; quant au passage de (59) à (58), la formule de transformation (42) n'est pas applicable dans le cas particulier $|y+1| = 1$.

Posons encore :

$$\mathfrak{X}_n(x, y) = \int_0^1 \frac{t^{x-1}}{(t+y)^{n+1}} dt, \quad (60)$$

où n désigne un positif entier, la formule générale (22) donnera ici :

$$\mathfrak{X}_n(x, y) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \mathfrak{A}_{s,n}(y) \cdot \binom{x-1}{s} + \binom{n-x}{n} \cdot \mathfrak{X}(x, y), \quad (61)$$

où nous avons posé pour abrégé :

$$\mathfrak{A}_{r,n}(y) = \frac{1}{(y+1)^{n-r}} \cdot \left(\frac{r!}{n(n-1)\dots(n-r)} - \sum_{s=0}^{s=r} \frac{(-1)^s \binom{r}{s}}{n-r+s} \cdot \left(\frac{y+1}{y} \right)^s \right). \quad (61 \text{ bis})$$

On voit que le développement de $\mathfrak{X}(x, y)$ en série de coefficients binomiaux ne présente aucun intérêt particulier. Or, appliquons l'identité

$$A_x^n \mathfrak{X}(x, y)_{x=1} = (-1)^n \cdot \int_0^1 \frac{(1-a)^n}{a+y} da;$$

nous aurons pour la fonction $f(t)$, introduite dans (33), cette expression intégrale:

$$f(1-t) = \int_0^1 \frac{da}{(a+y)(a+t-y)} = \frac{\log\left(1+\frac{1}{y}\right) + \log t}{yt + t - y},$$

valable pourvu que $|1-a| \leq 1$, de sorte que la formule générale (33 bis) donnera ici:

$$\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot \mathfrak{X}(x, y) = \int_0^1 \frac{\log\left(1+\frac{1}{y}\right) + \log t}{(1-t)^x (yt + t - y)} \cdot t^{x-1} dt.$$

Posons maintenant dans cette formule $1-x$ au lieu de x , $\frac{1}{y}$ au lieu de y , puis transformons l'intégrale délinée ainsi obtenue en mettant $1-t$ au lieu de t , nous aurons de même:

$$\frac{\pi y}{\sin \pi x} \cdot \mathfrak{X}\left(1-x, \frac{1}{y}\right) = - \int_0^1 \frac{\log(1+y) + \log(1-t)}{(1-t)^x (yt + t - y)} \cdot t^{x-1} dt,$$

ce qui donnera:

$$\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot \left(\mathfrak{X}(x, y) + y \cdot \mathfrak{X}\left(1-x, \frac{1}{y}\right) \right) = -\log y \cdot G(x, y) + D_x G(x, y),$$

où nous avons posé pour abréger:

$$G(x, y) = \int_0^1 \frac{t^{x-1}}{(1-t)^x (t + ty - y)} dt;$$

or, nous aurons immédiatement, pourvu que $|y+1| \leq |y|$:

$$G(x, y) = \frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot (-y)^{x-1},$$

ce qui donnera, en remarquant que $\mathfrak{X}(x, y) + y \cdot \mathfrak{X}\left(1-x, \frac{1}{y}\right)$ doit être positif pour $y > 0$ et $0 < x < 1$, cette équation fondamentale:

$$\mathfrak{X}(x, y) + y \cdot \mathfrak{X}\left(1-x, \frac{1}{y}\right) = \frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot y^{x-1}, \quad (62)$$

valable pour toutes les combinaisons des valeurs finies de x et de y pour lesquelles les deux membres sont des fonctions analytiques.

Remarquons maintenant l'identité

$$\mathfrak{X}(x, y) = \frac{1}{x \cdot y} \cdot F\left(1, x, x+1, -\frac{1}{y}\right),$$

où F désigne la série hypergéométrique ordinaire; nous verrons que (62) est un cas particulier d'une formule due à GAUSS¹⁾.

§ 18. Autres propriétés de $\mathfrak{X}(x, y)$.

Cela posé, étudions la fonction $J_x^{-1} \mathfrak{X}(x, y)$; nous aurons tout d'abord:

$$\mathfrak{X}(x+1, y) = \int_0^1 \frac{t^{x-1} ((y+t)-y)}{y+t} dt = \frac{1}{x} - y \cdot \mathfrak{X}(x, y), \quad (63)$$

ce qui donnera:

$$J_x \mathfrak{X}(x, y) = \frac{1}{x} - (y+1) \cdot \mathfrak{X}(x, y), \quad (63 \text{ bis})$$

d'où inversement:

$$J_x^{-1} \mathfrak{X}(x, y) = \frac{1}{y+1} (\mathcal{V}(x) - \mathfrak{X}(x, y)) + \mathfrak{Z}(x);$$

c'est-à-dire qu'il est possible de déterminer la fonction arbitraire périodique $\mathfrak{Z}(x)$, de sorte que nous aurons, en vertu de (56), une identité de cette forme:

$$\int_1^x \mathfrak{X}(a, y) da - (\mathcal{V}(x) - \mathfrak{X}(x, y)) \cdot \frac{1}{y+1} + \mathfrak{Z}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{y^{s+1}} \cdot \omega_1(x+s); \quad (\alpha)$$

à cet effet, mettons dans (α) $x+1$ au lieu de x , puis appliquons (63), nous aurons

$$\mathfrak{Z}(x) = -\frac{1}{2y} \cdot \int_0^1 \mathfrak{X}(a+1, y) da;$$

c'est-à-dire que nous avons démontré la proposition intéressante que voici:

Posons pour abrégé

$$\gamma(y) = \frac{1}{2y} \cdot \int_0^1 \mathfrak{X}(a+1, y) da; \quad (64)$$

nous aurons

$$\int_1^x \mathfrak{X}(a, y) da - \frac{1}{y+1} ((\mathcal{V}(x) - \mathfrak{X}(x, y)) - \gamma(y)) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{y^{s+1}} \cdot \omega_1(x+s), \quad (65)$$

ou bien, pourvu que $\Re(x) > 0$:

$$\int_1^x \mathfrak{X}(a, y) da = \frac{1}{y+1} \cdot (\mathcal{V}(x) + y \cdot \mathfrak{X}(x, y)) + \gamma(y) + \int_0^1 \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} \right) \frac{e^{-tx}}{y + e^{-t}} dt. \quad (65 \text{ bis})$$

¹⁾ Disquisitiones generales circa functiones a serie infinita etc. § 49. Werke, t. III.

Revenons maintenant à la formule (58), puis désignons par

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \dots \varepsilon_n$$

toutes les racines de cette équation $x^n = 1$, tandis que r est un nombre entier, nous aurons aisément:

$$\sum_{s=1}^{s=n} \varepsilon_s^r \cdot \mathfrak{X}(x, \varepsilon_s y) = (-y)^{n-r} \cdot \mathfrak{X}\left(\frac{x-r-1}{n}, -(-y)^n\right); \quad (66)$$

supposons au contraire que

$$\partial_1 \partial_2 \partial_3 \dots \partial_n$$

soient toutes les racines de l'équation $x^n = -1$, nous aurons

$$\sum_{s=1}^{s=n} \partial_s^r \cdot \mathfrak{X}(x, \partial_s y) = -(-y)^{n-r} \cdot \mathfrak{X}\left(\frac{x+r-1}{n}, (-y)^n\right). \quad (66 \text{ bis})$$

Cherchons encore une expression intégrale pour le produit $\mathfrak{X}(x, y) \cdot \mathfrak{X}(x, z)$, la formule (8 bis), donnera immédiatement:

$$\mathfrak{X}(x, y) \cdot \mathfrak{X}(x, z) = \int_0^1 \xi(t) t^{x-1} dt,$$

où nous avons posé pour abréger:

$$\xi(t) = \int_0^1 \frac{da}{(ya+t)(z+a)},$$

où, ce qui est équivalent:

$$\xi(t) = \frac{1}{-yz+t} \cdot \log \frac{(1+z)(1+y)t}{(y+t)(z+t)},$$

de sorte que nous obtenons finalement, pourvu que $\Re(x) > 0$:

$$\mathfrak{X}(x, y) \cdot \mathfrak{X}(x, z) = D_x \mathfrak{X}(x, -yz) + (\log(1+y) + \log(1+z)) \cdot \mathfrak{X}(x, -yz) - \left\{ - \int_0^1 \frac{\log(y+t) + \log(z+t)}{-yz+t} dt, \right. \quad (67)$$

formule de laquelle nous pouvons déduire immédiatement un grand nombre des formules concernant le carré de $\mathcal{V}(x)$ que j'ai démontrées récemment par une méthode directe¹⁾.

§ 19. Étude de $\mathfrak{X}(x, y)$ considérée comme fonction de y .

Enfin nous avons aussi à étudier $\mathfrak{X}(x, y)$ comme fonction de y ; en premier lieu appliquons une méthode que j'ai appelée la méthode de STIRLING²⁾; nous aurons, en vertu de (58) et (59), ces deux développements en séries de factorielles:

¹⁾ Annali di Matematica (3), t. 9, p. 197-201; 1903.

²⁾ Annales de l'École Normale (3), t. 19, p. 437; 1902. Mathematische Annalen (sous presse).

$$\mathfrak{X}(x, y) = \frac{1}{xy} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{(-1)^s C_s^0}{x+s} + \frac{(-1)^{s-1} C_s^1}{x+s-1} + \dots - \frac{C_s^{s-1}}{x+1} \quad (68)$$

$$\mathfrak{X}(x, y) = \frac{1}{x(y+1)} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{s! C_s^0}{x \dots (x+s)} + \frac{(s-1)! C_s^1}{x \dots (x+s-1)} + \dots + \frac{1! C_s^{s-1}}{x(x+1)}, \quad (68 \text{ bis})$$

où les coefficients C_s^r sont les nombres de STIRLING définis à l'aide de l'identité

$$x(x+1) \dots (x+s-1) = C_s^0 x^s + C_s^1 x^{s-1} + \dots + C_s^r x^{s-r} + \dots + C_s^{s-1} x.$$

Les deux séries (68) et (68 bis) sont certainement convergentes, pourvu que x désigne une quantité finie qui ne doit pas être égale à $0, -1, -2, -3, \dots$, tandis que nous avons respectivement $\Re(y) > 1$, $\Re(y) > 0$.

Cependant, notre évaluation des deux séries de factorielles susdites ne permet pas de déterminer exactement leurs champs de convergence. Pour obtenir une telle détermination exacte il faut écrire sous cette forme notre fonction $\mathfrak{X}(x, y)$:

$$\mathfrak{X}(x, y) = \int_0^1 \varphi(t, x) t^{y-1} dt. \quad (69)$$

Or, la formule (58) donnera immédiatement:

$$\mathfrak{X}(x, y) = \int_0^{\infty} z^{-x} P(x, z) e^{-zy} dz, \quad \Re(y) > 0, \quad (70)$$

où $P(x, z)$ désigne la fonction de M. PRYM, savoir:

$$P(x, z) = \int_0^z e^{-u} u^{x-1} du = z^x \cdot \int_0^1 e^{-zu} u^{x-1} du, \quad (\beta)$$

ou, ce qui revient au même:

$$P(x, z) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s z^{x+1}}{s! (x+s)} = e^{-z} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{z^{x+1}}{x(x+1) \dots (x+s)}. \quad (\gamma)$$

Posons maintenant dans (70) $z = -\log t$, nous aurons, en vertu de (β) , l'expression suivante pour la fonction génératrice $\varphi(t, x)$ figurant dans (69):

$$\varphi(t, x) = \int_0^1 t^u u^{x-1} du, \quad \Re(x) > 0. \quad (69 \text{ bis})$$

Cela posé, il est évident que $\varphi(t, x)$ est, considérée comme fonction de t , holomorphe à l'intérieur du cercle $|1-t| = 1$ et qu'elle n'a sur la circonférence de ce cercle que le seul point singulier $t = 0$. De plus, nous aurons, en vertu de (69 bis):

$$\lim_{t \rightarrow +0} |t^\lambda \cdot \varphi(t, x)| = \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases}, \quad (71)$$

selon que $\lambda \geq 0$.

Cependant la valeur limite (71) n'est démontrée que si $\Re(x) > 0$; or, nous aurons, en vertu de la seconde série (γ) :

$$-\log t \cdot (P(x+1, -\log t) - \log t) = x \cdot P(x, -\log t) - t, \quad (\delta)$$

tandis que (67 bis) donnera:

$$\varphi(t, x) = (-\log t)^{-x} \cdot P(x, -\log t),$$

d'où, en vertu de (δ):

$$\varphi(t, x+1) = x \cdot \varphi(t, x) \cdot (\log t)^2 - t \cdot (-\log t)^{2-x};$$

c'est-à-dire que la valeur limite (71) est vraie encore pour $\Re(x) > -1$ et ainsi de suite.

Cela posé, mon théorème général concernant le champ de convergence d'une série de factorielles ¹⁾ donnera cette proposition:

Supposons que x désigne une quantité finie, non égale à un entier négatif ou à zéro, les séries de factorielles (68) et (68 bis) sont convergentes, pourvu que $\Re(x) > 0$.

Comme cas particuliers de $\mathfrak{X}(x, y)$ mentionnons seulement les deux suivants:

$$\mathfrak{X}(x, 1) = \beta(x) \quad (72)$$

$$\mathfrak{X}(1, y) = \log \left(1 + \frac{1}{y} \right), \quad (72 \text{ bis})$$

ou $\beta(x)$ désigne la fonction introduite dans (25).

La dernière des deux formules (72) nous permet, en vertu de (68) et (68 bis), de déterminer exactement les champs de convergence des séries de factorielles données par BINET ²⁾ pour les deux fonctions $\omega(x)$ et $\omega_1(x)$, séries que nous avons à déduire d'un autre point de vue dans la dernière section de ce mémoire. Du reste j'ai déterminé récemment ³⁾, par une méthode entièrement élémentaire, les champs de convergence susdits.

VIII.

Applications sur la fonction gamma.

§ 20. Les deux fonctions $\mathcal{J}^{-1}\beta(x)$ et $\mathcal{J}^{-1}\psi(x)$.

Comme un second exemple des applications de nos formules générales, étudions ces deux fonctions:

$$\mathcal{J}^{-1}\psi(x), \quad \mathcal{J}^{-1}\beta(x),$$

ou, ce qui revient au même, ces deux autres fonctions

$$\phi(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \left(\omega_1(x+s) - \frac{1}{2(x+s)} \right) \quad (73)$$

$$H(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s \left(\omega_1(x+s) - \frac{1}{2(x+s)} \right), \quad (73 \text{ bis})$$

¹⁾ Annales de l'École Normale (3), t. 19, p. 421; 1902.

²⁾ Journal de l'École polytechnique, cahier 27, p. p. 231, 234, 258, 339; 1839.

³⁾ Annali di Matematica, (3) t. 9, p. 237-245; 1903.

fonctions qui sont très semblables entre elles et analogues du reste aux fonctions célèbres $\omega(x)$ et $\omega_1(x)$, savoir :

$$\omega(x) = \log \Gamma(x) - \left(x - \frac{1}{2}\right) \cdot \log x + x - \log \sqrt{2\pi}$$

$$\omega_1(x) = \log x - \mathcal{V}(x) = \frac{1}{2x} - D_x \omega(x).$$

Cela posé, cette formule intégrale due à CAUCHY ¹⁾

$$\omega(x) = \int_0^\infty \frac{e^{-tx}}{t} \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} \right) dt, \quad \Re(x) > 0, \quad (\alpha)$$

donnera immédiatement l'autre formule analogue

$$\omega_1(x) = \frac{1}{2x} + \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} \right) e^{-tx} dt, \quad \Re(x) > 0, \quad (\beta)$$

d'où, en vertu de (73) et (73 bis) :

$$\phi(x) = \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} \right) \frac{e^{-tx}}{1 - e^{-t}} dt, \quad \Re(x) > 0, \quad (74)$$

$$H(x) = \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} \right) \frac{e^{-tx}}{1 + e^{-t}} dt, \quad \Re(x) > 0. \quad (74 \text{ bis})$$

Cherchons maintenant les deux intégrales numériques susdites; nous aurons tout d'abord, à l'aide de (72) et en posant dans (65) $y = 1$, cette formule intéressante :

$$H(x) = \log \sqrt{2\pi} - \log B\left(\frac{x}{2}, \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \mathcal{V}(x), \quad (75)$$

d'où, en vertu de (73 bis), une représentation intégrale remarquable, et qui est, je crois, nouvelle :

Quant à $\mathcal{A}^{-1} \mathcal{V}(x)$, prenons comme point de départ l'identité

$$\mathcal{V}(x) = \log x - \left(\omega_1(x) - \frac{1}{2x} \right) - \frac{1}{2x};$$

nous aurons, en vertu de (73),

$$\mathcal{A}^{-1} \mathcal{V}(x) = \log \Gamma(x) - \frac{1}{2} \mathcal{V}(x) - \phi(x) + \mathfrak{Z}(x). \quad (75 \text{ bis})$$

Cela posé, mettons maintenant dans (75) $x = 1$, nous aurons

$$H(1) = \log \sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{C}{2},$$

ou C désigne la constante d'EULER. Or, nous avons pour C la représentation intégrale bien connue ²⁾

¹⁾ Voir G. F. MEYER: Theorie der bestimmten Integrale, p. 136; Leipsic 1871.

²⁾ G. F. MEYER: loc. cit. p. 152.

$$C = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t \cdot e^t} \right) dt,$$

ce que donnera, en vertu de (74), cette intéressante formule intégrale:

$$\log \pi = \int_0^{\infty} \left(\frac{t+2}{e^t + 1} - \frac{1}{e^t} \right) \frac{dt}{t}, \quad (76)$$

qui est due à STERN¹⁾.

Revenons maintenant aux représentations intégrales (α), (β), (74) et (74 bis), puis mettons-y $t = -\log z$, le théorème fondamental²⁾ de ma théorie des séries de factorielles montre que les quatre fonctions susdites sont développables en séries de factorielles convergentes toutes les quatre, pourvu que $\Re(x) > 0$, condition qui est *nécessaire* aussi. De plus, il est évident que ces quatre séries deviendront très analogues; or, pour mettre en pleine lumière une telle analogie, nous avons à déduire de nouveau par un procédé rigoureux les séries de BINET pour $\omega(x)$ et $\omega_1(x)$.

Pour cela, prenons comme point de départ la série de puissances prise généralement comme définition des nombres de BERNOULLI³⁾ savoir:

$$\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} = \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{(-1)^{s-1} B_{2s-1}}{(2s)!} \cdot t^{2s-1}, \quad |t| < 2\pi, \quad (7)$$

où les coefficients

$$B_1 B_3 B_5 B_7 \dots$$

désignent les nombres de BERNOULLI; changeons maintenant dans (7) le signe de t , nous aurons, en vertu de la règle de CAUCHY:

$$\left(\frac{1}{e^t - 1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-t}} - \frac{1}{2} \right) = \sum_{s=0}^{s=\infty} A_{2s} \cdot t^{2s}, \quad |t| < 2\pi$$

où nous avons posé pour abrégé:

$$A_{2n} = \frac{(-1)^n B_{2n+1}}{(2n+2)!} + (-1)^{n-1} \cdot \sum_{s=1}^{s=n} \frac{B_{2s-1}}{(2s)!} \cdot \frac{B_{2n-2s+1}}{(2n-2s+2)!}.$$

Or, appliquons cette formule numérique très connue:

$$\sum_{s=1}^{s=n} \frac{B_{2s-1}}{(2s)!} \cdot \frac{B_{2n-2s+1}}{(2n-2s+2)!} = \frac{2n+3}{(2n+2)!} \cdot B_{2n+1},$$

nous aurons, en vertu de (7), une nouvelle série de puissances, savoir:

¹⁾ Zur Theorie der Eulerschen Integrale, p. 4. Göttinger Studien 1847.

²⁾ Annales de l'École Normale (3), t. 19, p. 421; 1902.

³⁾ A. RADICKE: Recursionsformeln für die Berechnung der Bernoullischen und Eulerschen Zahlen; Halle 1880.

$$\left(\frac{1}{e^t-1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{1-e^{-t}} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\mathfrak{A}_s}{(s+1)!} \cdot t^s, \quad |t| < 2\pi, \quad (\delta)$$

où nous avons posé pour abrégé :

$$\mathfrak{A}_0 = \frac{B_1}{2}, \quad \mathfrak{A}_{2s} = (-1)^{s-1} \cdot B_{2s+1}, \quad \mathfrak{A}_{2s+1} = \frac{(-1)^s}{2} \cdot B_{2s+1} \quad (77)$$

En dernier lieu appliquons l'identité

$$\frac{1}{1+e^{-t}} = \frac{e^t}{e^t+1} = 1 - \frac{1}{e^t+1};$$

nous aurons évidemment :

$$\left(\frac{1}{e^t-1} - \frac{1}{t} + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{1+e^{-t}} = \left(\frac{1}{e^t-1} - \frac{1}{t}\right) - \left(\frac{1}{e^{2t}-1} - \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{e^t+1}\right) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{e^{-t}+1},$$

ce qui donnera, en vertu de (74 bis), cette formule intégrale :

$$H(x) = \omega_1(x) - \frac{1}{2} \beta(x) - \frac{1}{x} - \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^{2t}-1} - \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{e^t+1}\right) e^{-tx} dt,$$

ce qui montre clairement qu'il est beaucoup plus simple de considérer dans ce qui suit, au lieu de $H(x)$, la nouvelle fonction

$$\Xi(x) = \omega_1(x) - \frac{1}{2} \beta(x) - H(x),$$

d'où, en vertu de (75) :

$$\Xi(x) = \log x - \frac{1}{2} \psi(x) + \frac{1}{4} \left(\psi\left(\frac{x}{2}\right) - \psi\left(\frac{x+1}{2}\right) \right) - \log \sqrt{2\pi} + \log B\left(\frac{x}{2}, \frac{1}{2}\right);$$

appliquons maintenant la formule bien connue

$$\psi(x) = \frac{1}{2} \left(\psi\left(\frac{x}{2}\right) + \psi\left(\frac{x+1}{2}\right) \right) + \log 2,$$

nous aurons pour $\Xi(x)$, à l'aide de la formule fondamentale de la fonction *beta*, cette expression beaucoup plus simple :

$$\Xi(x) = \log \sqrt{\pi} - \frac{1}{2} \cdot \psi\left(\frac{x+1}{2}\right) - \log B\left(\frac{x+1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (78)$$

et cette expression intégrale :

$$\Xi(x) - \frac{1}{x} = \int_0^\infty \left(\frac{1}{e^{2t}-1} - \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{e^t+1}\right) e^{-tx} dt, \quad \Re(x) > 0. \quad (78 \text{ bis})$$

Cela posé, appliquons la définition des coefficients du tangent¹⁾, savoir

$$\frac{e^t - e^{-t}}{e^t + e^{-t}} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s T_{2s+1}}{(2s+1)!} \cdot t^{2s+1}, \quad |t| < \pi,$$

¹⁾ A. RADICKE: Die Bernoullischen und Eulerschen Zahlen.

D. K. D. Vidensk. Selsk. Skr., 7. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. II. 2.

nous aurons :

$$\frac{e^t - e^{-t}}{e^t + e^{-t}} = 1 - \frac{2e^{-t}}{e^t + e^{-t}} = 1 - \frac{2}{e^{2t} + 1},$$

d'où, en vertu de (γ):

$$\frac{1}{e^{2t} - 1} - \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{e^t + 1} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\mathfrak{B}_s}{(s+1)!} \cdot t^s, \quad |t| < \pi, \quad (\varepsilon)$$

où nous avons posé pour abréger :

$$\mathfrak{B}_0 = \frac{1}{4}, \quad \mathfrak{B}_{2s} = \frac{(-1)^s}{2^{2s+1}} \cdot T_{2s+1}, \quad \mathfrak{B}_{2s+1} = (-1)^s \cdot 2^{2s} \cdot B_{s+1}. \quad (79)$$

§ 21. Séries asymptotiques et séries de factorielles.

Introduisons maintenant dans les expressions intégrales obtenues pour les fonctions $\omega_1(x)$, $\omega(x)$, $\phi(x)$ et $\Xi(x)$ les séries de puissances (γ), (δ) et (ε); un théorème général que j'ai démontré récemment¹⁾ donnera les quatre séries asymptotiques suivantes:

$$\omega(x) \sim \sum_{s=0}^{< \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s B_{2s+1}}{(2s+1)(2s+2)} \cdot \frac{1}{x^{2s+1}} \quad (80)$$

$$\omega_1(x) \sim \frac{1}{2x} + \sum_{s=1}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^{s-1} B_{2s-1}}{2s} \cdot \frac{1}{x^{2s}} \quad (81)$$

$$\phi(x) \sim \sum_{s=1}^{s=n-1} \frac{\mathfrak{B}_s}{s+1} \cdot \frac{1}{x^{s+1}} \quad (82)$$

$$\Xi(x) \sim \frac{3}{4x} + \sum_{s=1}^{s=n-1} \frac{\mathfrak{B}_s}{s+1} \cdot \frac{1}{x^{s+1}}, \quad (83)$$

où le signe \sim désigne une égalité asymptotique d'après la définition de M. POINCARÉ²⁾.

Les quatre séries asymptotiques susdites sont applicables dans les points très éloignés situés à droite de l'axe des nombres purement imaginaires.

La série (81) est la série asymptotique célèbre, dite série de STIRLING.

Or, ces quatre séries asymptotiques une fois trouvées, nous aurons ces développements en séries de factorielles:

¹⁾ Annales de l'École Normale (3), t. XXI, p. 452; 1904.

²⁾ Acta Mathematica, t. 8, p. 297; 1886.

$$\omega(x) = \frac{1}{12x} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{-\frac{B_3}{3 \cdot 4} \cdot C_s^{s-1} + \frac{B_5}{5 \cdot 6} \cdot C_s^{s-3} - \frac{B_7}{7 \cdot 8} \cdot C_s^{s-5} + \dots}{x(x+1)(x+2) \dots (x+s)} \quad (84)$$

$$\omega_1(x) = \frac{1}{2x} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{\frac{B_1}{2} \cdot C_s^{s-1} - \frac{B_3}{4} \cdot C_s^{s-3} + \frac{B_5}{6} \cdot C_s^{s-5} - \dots}{x(x+1)(x+2) \dots (x+s)} \quad (85)$$

$$\phi(x) = \frac{1}{12x} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{\frac{\mathfrak{A}_s}{s+1} \cdot C_s^0 + \frac{\mathfrak{A}_{s-1}}{s} \cdot C_s^1 + \dots + \frac{\mathfrak{A}_1}{3} \cdot C_s^{s-1}}{x(x+1)(x+2) \dots (x+s)} \quad (86)$$

$$\Xi(x) = \frac{3}{4x} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{\frac{\mathfrak{B}_s}{s+1} \cdot C_s^0 + \frac{\mathfrak{B}_{s-1}}{s} \cdot C_s^1 + \dots + \frac{\mathfrak{B}_1}{3} \cdot C_s^{s-1}}{x(x+1)(x+2)(x+3) \dots (x+s)}, \quad (87)$$

séries qui sont convergentes dans le demi-plan défini par l'inégalité: $\Re(x) > 0$.

La même méthode¹⁾ donnera encore les autres séries suivantes de factorielles:

$$\omega(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\frac{B_1}{1 \cdot 2} \cdot C_{s+1}^s - \frac{B_3}{3 \cdot 4} \cdot C_{s+1}^{s-2} + \frac{B_5}{5 \cdot 6} \cdot C_{s+1}^{s-4} - \dots}{(x+1)(x+2)(x+3) \dots (x+s+1)} \quad (88)$$

$$\omega_1(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\frac{1}{2} \cdot C_{s+1}^s + \frac{B_1}{2} \cdot C_{s+1}^{s-1} - \frac{B_3}{4} \cdot C_{s+1}^{s-3} + \dots}{(x+1)(x+2)(x+3) \dots (x+s+1)} \quad (89)$$

$$\phi(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\frac{1}{12} \cdot C_{s+1}^s + \frac{\mathfrak{A}_1}{2} \cdot C_{s+1}^{s-1} + \dots + \frac{\mathfrak{A}_s}{s+1} \cdot C_{s+1}^0}{(x+1)(x+2)(x+3) \dots (x+s+1)} \quad (90)$$

$$\Xi(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\frac{3}{4} \cdot C_{s+1}^s + \frac{\mathfrak{B}_1}{2} \cdot C_{s+1}^{s-1} + \dots + \frac{\mathfrak{B}_s}{s+1} \cdot C_{s+1}^0}{(x+1)(x+2)(x+3) \dots (x+s+1)}, \quad (91)$$

séries qui sont convergentes aussi pourvu que $\Re(x) > 0$.

On voit que les expressions pour les coefficients des séries de factorielles obtenues pour $\omega(x)$ et $\omega_1(x)$ sont formellement différentes de celles données par BINET et qui se trouvent par exemple dans le beau mémoire de M. JENSEN sur la fonction gamma²⁾. Or, en égalant ces expressions diverses, on trouvera une suite de relations intéressantes entre les nombres de BERNOULLI et de STIRLING, relations que j'ai étudiées sous une forme beaucoup plus générale dans un mémoire qui paraîtra prochainement dans les *Annali di Matematica*.

¹⁾ Mathematische Annalen (sous presse).

²⁾ Nyt Tidsskrift for Matematik, t. II, B; 1891.

§ 22. Évaluation de $\Delta^{-1} \frac{1}{\Gamma(x+1)}$.

En terminant ces recherches nous avons encore à démontrer la formule suivante :

$$\Delta^{-1} \frac{1}{\Gamma(x+1)} = -\frac{eP(x)}{\Gamma(x)} + \mathfrak{F}(x), \quad (92)$$

où $P(x)$ désigne la fonction de M. PRYM, savoir :

$$P(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \cdot \frac{1}{x+s} = \frac{1}{e} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{1}{x(x+1)(x+s)}.$$

Nous aurons en effet immédiatement :

$$P(x+1) = xP(x) - \frac{1}{e};$$

c'est-à-dire que $P(x)$ est intégrale particulière de l'équation aux différences linéaires

$$\Delta f(x) - (x-1)f(x) = -\frac{1}{e}.$$

Or, remarquons que $\Gamma(x)$ satisfait à l'équation homogène correspondante, il doit être possible de déterminer une fonction $g(x)$ telle que

$$P(x) = g(x) \cdot \Gamma(x);$$

nous trouvons immédiatement :

$$\Delta g(x) = -\frac{1}{e\Gamma(x+1)},$$

ce qui nous conduira sans peine à (92).

Copenhague, le 8 mars 1904.

Table des Matières

	Pages
Introduction.....	59 (3)
I. Propriétés fondamentales d'une série $\tilde{f}_n(x)$.	
§ 1. Convergence uniforme de $\tilde{f}_n(x)$	60 (4)
§ 2. Expression intégrale de $\tilde{f}_n(x)$	62 (6)
§ 3. Sur la multiplication de deux séries $\tilde{f}(x)$	64 (8)
II. Les intégrales $\mathfrak{G}(x)$ développables dans une série $\tilde{f}_n(x)$.	
§ 4. Développements formels	66 (10)
§ 5. Développement en série $\tilde{f}_{n+p}(x)$ de $\tilde{f}_n(x)$	67 (11)
§ 6. Développement de la fonction $\mathfrak{J}^n \mathfrak{G}(x)$	70 (14)
III. Nature analytique des intégrales $\mathfrak{G}(x)$ à indice fini.	
§ 7. Transformation de l'intégrale $\mathfrak{G}(x)$	71 (15)
§ 8. Applications	74 (18)
IV. Développement de $\mathfrak{G}(x)$ en série $\mathfrak{B}(x)$ de coefficients binomiaux.	
§ 9. Développement de l'intégrale $\mathfrak{H}(x)$	75 (19)
§ 10. Propriétés générales d'une série $\mathfrak{B}(x)$	76 (20)
§ 11. La fonction $\frac{\pi}{\sin \pi x} \cdot \mathfrak{B}(x)$	78 (22)
V. Sur le développement en série de factorielles de $\mathfrak{G}(x)$.	
§ 12. Impossibilité du problème général	80 (24)
§ 13. Formules de transformation	82 (26)
VI. Les fonctions $D^{-1} \mathfrak{G}(x)$ et $\mathfrak{J}^{-1} \mathfrak{G}(x)$.	
§ 14. Formules intégrales	84 (28)
§ 15. Développement en série $\tilde{f}(x)$ de $\mathfrak{J}^{-1} \mathfrak{G}(x)$	86 (30)
§ 16. Applications de la fonction $\omega_1(x)$	87 (31)
VII Applications à la fonction $\mathfrak{X}(x, y)$.	
§ 17. Applications des formules générales	89 (33)
§ 18. Autres propriétés de $\mathfrak{X}(x, y)$	91 (35)
§ 19. Étude de $\mathfrak{X}(x, y)$ considérée comme fonction de y	92 (36)
VIII. Applications sur la fonction gamma.	
§ 20. Les deux fonctions $\mathfrak{J}^{-1} \beta(x)$ et $\mathfrak{J}^{-1} \mathcal{V}(x)$	94 (38)
§ 21. Séries asymptotiques et séries de factorielles	98 (42)
§ 22. Évaluation de $\mathfrak{J}^{-1} \frac{1}{\Gamma(x+1)}$	100 (44)

OM ÆNDRINGEN I FRI ENERGİ VED KEMISKE PROCESSER

AF

J. N. BRØNSTED

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. II. 3



KØBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1904

INDHOLD.

	Side
Indledning	107 (5)
I. Beregning af det maximale Arbejde	109 (7)
II. Det maximale Arbejde ved Svovlets allotrope Omdannelse	115 (13)
1. Energidifferensen mellem monoklint og rhombisk Svovl	115 (13)
2. Energidifferensen og det maximale Arbejde	121 (19)
3. Bestemmelse af Svovlets Molekyle i Opløsning	123 (21)
4. Oploselighedsbestemmelser med rhombisk og monoklint Svovl	127 (25)
5. Det maximale Arbejde over Omdannelsestemperaturen	131 (29)
6. Amorft Svovl	134 (32)
Sammenstilling af Resultaterne	137 (35)

Indledning.

Efterat Arbejder af HORSTMANN, RATHKE, HELMHOLTZ o. a. have paavist Ubrugbarheden af BERTHELOTS „principe du travail maximum“ som ledende Princip i den kemiske Affinitetslære og erstattet det med Principet om det maximale Arbejde i moderne Forstand, har VAN'T HOFF klart udtalt, hvad der maa betragtes som denne Videnskabs vigtigste Opgave, nemlig en i videst mulig Omfang og med samme Nøjagtighed gennemført Undersøgelse af Ændringen i fri Energi ved den kemiske Proces, som den, hvorved Ændringen i samlet Energi ved Bestemmelse af Varmetoningens allerede længe har været udmaalt.

Naar de Resultater, som hidtil er naaet ved Løsningen af denne Opgave, maa siges at være meget langt fra at udgøre en systematisk Helhed, saaledes som de thermokemiske Maalinger, og ingenlunde staa i Forhold til Spørgsmaalets fundamentale Betydning, maa Aarsagen hertil nærmest søges — foruden i Problemets Ungdom — i de forholdsvis mere komplicerede, ofte ogsaa mere hypotetiske Metoder, hvortil man som Regel er henvist, naar det drejer sig om at bestemme den fri Energi, eller som vi ogsaa kan udtrykke det: det maximale Arbejde ved en kemisk Proces. Ganske vist har vi i den elektromotoriske Kraft af en galvanisk Kombination et nøjagtigt og let bestemmeligt Maal for det maximale Arbejde af den strømgivende kemiske Proces, men denne Methodes specielle Karakter udelukker jo paa Forhaand dens Anvendelse i mange Tilfælde.

Det er derfor ikke uvigtigt, at Energiændringen, der jo ved „kondenserede Systemer“ med stor Nøjagtighed udtrykkes ved Varmetoningen, ved andre let maalelige Størrelser nøje er knyttet til Ændringen i fri Energi, en Afhængighed, som mest iøjnefaldende viser sig i den tilnærmelsesvis Gyldighed af BERTHELOTS Sætning ved overordentlig mange kemiske Reaktioner. Simplest eller mest anvendelig er dog denne Relation imellem fri og samlet Energi for saadanne Processer, hvis Retning varierer med Temperaturen i et tilgængeligt Temperaturinterval, for hvilke altsaa en „Omdannelsestemperatur“ lader sig realisere. I dette Tilfælde vil man ved Anvendelse af Varmetheoriens Hovedsætninger let kunne beregne det maximale Arbejde, naar Energidifferensen er bekendt.

De simpleste Processer af denne Art er Smeltnings- og Størkningsprocesser og allotrope Omdannelser. For de første er jo oftest Overgangstemperaturen realisabel. Ved de rent anisotrope Omdannelser kan der som bekendt foreligge Enantiotropi eller Monotropi. I første Tilfælde er en Overgang mulig i begge Retninger, i sidste Tilfælde vil samme Modifikation ved alle Temperaturer, ved hvilke den anisotrope Tilstandsform kan existere, have Overskud af fri Energi, saa at den frivillige Omdannelse kun kan forløbe, saaledes at denne Modifikation forsvinder. Vi vil i denne Afhandling beskæftige os med Undersøgelsen af Ændringen i fri Energi ved den polymorfe Omdannelse af *enantiotrope* Stoffer.

I. Beregning af det maximale Arbejde.

Vi ville betragte Processen: $S_1 \rightarrow S_2$ og betegne Energiformindskelsen ved eet Grams Omdannelse med U , Varmeabsorbtionen, idet intet ydre Arbejde udrettes, med Q , det maximale Arbejde med A og Varmeabsorbtionen, naar Processen forløber reversibelt, med q . Betegnes endvidere den samlede, fri og bundne Energi for eet Gram af hver af de to Systemer S_1 og S_2 med henholdsvis U' , F' og R' , U'' , F'' og R'' , bliver:

$$U = U' - U''$$

$$Q = U'' - U'$$

$$A = F' - F''$$

$$q = R'' - R'$$

og tillige har man:

$$q = Q + A = A - U.$$

De forskellige Metoder, som staa til vor Raadighed til Bestemmelse af det maximale Arbejde, er dels saadanne, som udelukkende hviler paa Thermodynamikens Grund — og disse er naturligvis de paalideligste —, dels saadanne, som tillige er baserede paa Forudsætninger af mere hypotetisk Natur. Blandt de Metoder, som i det følgende skal nævnes som dem, der hyppigst vil kunne anvendes ved allotrope Omdannelser, findes Repræsentanter for begge disse Klasser.

1. Det er bekendt, at Oploseligheden af to allotrope Modifikationer, der give identiske Oplosninger („fysisk isomere Stoffer“), ikke er den samme. Er Oploseligheden i et vilkaarligt Oplosningsmiddel s_1 og s_2 , kræves under Forudsætning af Gaslovenes Gyldighed for Stoffet i Oplosning Arbejdet: $1,99 \cdot T \cdot \ln \frac{s_2}{s_1}$ kal. til reversibelt at føre eet Grammolekyle Stof fra Oplosning 1 til Oplosning 2. T er den absolute Temperatur, \ln betegner naturlige Logarithmer, kal. smaa Kalorier. Da der ved Oplosning af et Stof i dets mættede Oplosning eller ved dets Udfældning heraf ikke udrettes eller forbruges Arbejde, bliver det maximale Arbejde, idet eet Grammolekyle af S_1 oploses og udskilles som S_2 , altsaa det maximale Arbejde ved Processen $S_1 \rightarrow S_2$:

$$A_{\text{mol}} = 1,99 \cdot T \cdot \ln \frac{s_1}{s_2} \text{ kal.},$$

og idet Molekylvægten i Oplosning er n :

$$A = \frac{1,99}{n} \cdot T \cdot \ln \frac{s_1}{s_2} \text{ kal.} \quad (1)$$

2. Kendes ved en bestemt Temperatur Omdannelsestrykket α : det Tryk, ved hvilket de to Modifikationer begge er bestandige, lader Forandringen i fri Energi sig beregne, idet vi foretager følgende reversible Omdannelsesproces:

- Et Gram af S_1 komprimeres ved den givne Temperatur, indtil Omdannelsestrykket er naaet. Er dette p_T Atmosfærer, vindes herved Arbejdet: $\int_1^{p_T} p dv_1$.
- Omdannelsen foregaar ved Trykket p_T , idet Arbejdet $p_T \cdot \Delta v$ udrettes. Δv er Forskellen mellem de specifikke Volumina: $v_2 - v_1$.
- Trykket formindskes reversibelt til 1 Atmosfære, hvorved Arbejdet $-\int_1^{p_T} p dv_2$ vindes.

Man faar altsaa:

$$A = p_T \cdot \Delta v + \int_1^{p_T} p dv_1 - \int_1^{p_T} p dv_2.$$

For at kunne bestemme Integralerne, maa Afhængigheden mellem p og v_1 , p og v_2 eller Kompressibiliteten af S_1 og S_2 ved den givne Temperatur kendes. Saalænge det ikke drejer sig om meget store Tryk (100 Atm. og derover), vil som Regel Integralernes Differens forsvinde ved Siden af $p_T \Delta v$, saa at man for dette Tilfælde simpelthen faar:

$$A = p_T \cdot \Delta v.$$

Udtrykkes Δv i ccm. faar man, da 1 Literatmosfære = 24,25 kal.:

$$A = p_T \cdot \Delta v \cdot 0,02425 \text{ kal.} \quad (2)$$

3. Er det paagældende Stof et Metal, der lader sig anvende som Elektrode, vil den elektromotoriske Kraft af en Kombination S_1 S -salt S_2 direkte være et Maal for Forskellen i fri Energi. Er π Kraften med Retning i Elementet fra S_1 til S_2 , bliver Arbejdet for hver Ækvivalent Metal, naar π maales i Volt:

$$A_{\text{ækv.}} = \pi \cdot 96540 \text{ Joule},$$

og idet Ækvivalentvægten er n , og 1 Joule = 0,2394 kal:

$$A = \frac{\pi}{n} \cdot 0,2394 \cdot 96540 \text{ kal.} \quad (3)$$

4. Til disse direkte Metoder slutter sig Beregningen af det maximale Arbejde ved Hjælp af Energidifferensen, hvortil Kendskab til Omdannelsestemperaturen er nødvendig. Anvendelse af Varmetheoriens anden Hovedsætning giver Ligningen:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{q}{T}, \quad (4)$$

som, idet q forudsættes konstant, ved Integration giver:

$$A_1 - A_2 = q \cdot \ln \frac{T_1}{T_2}$$

eller, idet T_2 sættes = Omdannelsestemperaturen T_0 :

$$A = q \cdot \ln \frac{T}{T_0}. \quad (5)$$

Integrerer man Ligning (4) under Forudsætning af, at ikke den „reversible“ Varmeabsorption q men Energiforøgelsen Q er konstant, faas, idet man indfører $q = A + Q$:

$$\frac{dA}{Q+A} = \frac{dT}{T}, \quad (6)$$

$$\ln \frac{Q+A_1}{Q+A_2} = \ln \frac{T_1}{T_2},$$

eller, idet $T_2 = T_0$:

$$A = Q \frac{T-T_0}{T_0}. \quad (7)$$

Saalænge Forsøgstemperaturen holdes i Nærheden af Omdannelsestemperaturen, giver de to Formler (5) og (7) tilnærmelsesvis samme Værdi for A , da Q og q blive identiske ved Omdannelsestemperaturen. Faktorerne til q og Q maa da ogsaa have nærliggende Værdier, hvilket man kan se deraf, at:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \text{ og } \frac{T-T_0}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T_0},$$

hvilke to Udtryk, naar T kun er lidt forskellig fra T_0 , maa falde tilnærmelsesvis sammen.

Er derimod Forsøgstemperaturen langt fjernet fra Omdannelsestemperaturen — og naar Undersøgelsen skal foretages ved Stuetemperatur, vil dette jo som oftest være Tilfældet — føre Ligningerne (5) og (7) ikke længere til Maalet, da i Almindelighed Q saavel som q varierer kendeligt med Temperaturen, og Integrationen af Ligning (4) altsaa ikke er tilladelig. Det er imidlertid muligt, ogsaa naar disse Varmetoningers varieres, at opstille et exakt Udtryk til Beregning af A , naar Afhængigheden mellem Varmetoning og Temperatur er bekendt.

Denne Afhængighed er jo givet ved KIRCHHOFFS Ligning:

$$\frac{dQ}{dT} = c_2 - c_1,$$

hvor c_1 og c_2 betyder Varmefylderne af henholdsvis S_1 og S_2 . Antager vi foreløbig Differensen $c_2 - c_1$ for uafhængig af Temperaturen, bliver:

$$Q = Q_0 + (c_2 - c_1)(T - T_0).$$

Indføres denne Værdi for Q i (6), faas:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0 + A - T_0(c_2 - c_1)}{T} + c_2 - c_1. \quad (8)$$

Differentieres dette Udtryk med Hensyn til T , faar man:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 A}{dT^2} &= \frac{TdA - [Q_0 + A - T_0(c_2 - c_1)]dT}{T^2 \cdot dT}, \\ \frac{d^2 A}{dT^2} &= \frac{TdA - \left(\frac{dA}{dT} - c_2 + c_1\right)TdT}{T^2 dT}, \\ \frac{d^2 A}{dT^2} &= \frac{c_2 - c_1}{T}.\end{aligned}\quad (9)$$

Heraf finder man $\frac{dA}{dT}$ ved Integration:

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dT} &= \int (c_2 - c_1) \frac{dT}{T}, \\ \frac{dA}{dT} &= (c_2 - c_1) \ln T + k.\end{aligned}$$

Til Bestemmelse af Integrationskonstanten k har man ved Omdannelses-temperaturen T_0 :

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dT} &= \frac{Q_0}{T_0} = (c_2 - c_1) \ln T_0 + k, \\ k &= \frac{Q_0}{T_0} - (c_2 - c_1) \ln T_0,\end{aligned}$$

altsaa:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_0}. \quad (10)$$

Heraf kan A findes ved Integration, idet:

$$\int \ln T \cdot dT = T(\ln T - 1),$$

eller man kan indføre Værdien for $\frac{dA}{dT}$ i (8) og løse den udkomne Ligning med Hensyn til A . Man faar da:

$$\begin{aligned}\frac{Q_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_0} &= \frac{Q_0 + A - T_0(c_2 - c_1)}{T} + c_2 - c_1, \\ A &= Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right].\end{aligned}\quad (11)$$

Denne Formel tillader Beregning af det maximale Arbejde ved alle Temperaturer under Forudsætning af, at $c_2 - c_1$ er konstant, Varmetoningen altsaa forandrer sig lineært med Temperaturen. Da Varmefylden af faste Stoffer i Reglen kun varierer langsomt med Temperaturen og ved saa nært beslægtede Stoffer som to allotrope Modifikationer vel i samme Grad, kan $c_2 - c_1$ utvivlsomt antages konstant i store Temperaturintervaller, hvorved en udstrakt Anvendelse af Formel (11) muliggøres.

Er Varmefylderne ikke bekendt, men derimod Q og Q_0 , kan c_2 og c_1 naturligvis heraf beregnes. Man benytter dog i dette Tilfælde simplere den omskrevne Formel, som indeholder Q og Q_0 i Stedet for $c_2 - c_1$. Denne Formel kommer til at lyde:

$$A = Q_0 \cdot \frac{T}{T_0} - Q + (Q - Q_0) \frac{T}{T - T_0} \cdot \ln \frac{T}{T_0} \quad (12)$$

og vil f. Eks. kunne anvendes, naar Varmetoningen Q er bestemt ved Stuetemperatur og Q_0 er beregnet af Omdannelsestrykkets Variation med Temperaturen (se S. 30), en Methode til Bestemmelse af Q_0 , som ifølge Arbejder af WILLIAM THOMSEN, BATTELLI, DE VISSER, TAMMAN o. a. har vist sig at give gode Resultater.

Dersom man vil udstrække Beregningen af A over saa store Temperaturintervaller, at $c_2 - c_1$ ikke længere kan betragtes som konstant, maa man indføre et nyt Korrektionsled i Formel (11). Beregningen heraf sker paa følgende Maade:

Varmeabsorbtionen Q ved Temperaturen T vil altid kunne udtrykkes ved:

$$Q = Q_0 + \int_{T_0}^T (c_2 - c_1) dT.$$

Varierer $c_2 - c_1$ proportionalt med Temperaturen, kan man sætte:

$$c_2 - c_1 = \alpha + \beta(T - T_0),$$

naar α er Varmefyldernes Differens ved Temperaturen T_0 , β en anden Konstant. Man faar altsaa:

$$Q = Q_0 + \int_{T_0}^T [\alpha + \beta(T - T_0)] dT,$$

$$Q = Q_0 + \alpha(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T - T_0)^2.$$

Indføres denne Værdi for Q i Formel (6) faas:

$$\frac{dA}{dT} = \left[Q_0 + A + \alpha(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T - T_0)^2 \right] \cdot \frac{1}{T},$$

hvoraf atter:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{\alpha + \beta(T - T_0)}{T},$$

som ved Integration (jfr. ovenfor) giver:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0}{T_0} + (\alpha - \beta T_0) \ln \frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0),$$

hvoraf atter ved Integration faas:

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + \alpha \left(T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right) + \frac{\beta}{2} \left(T^2 - T_0^2 - 2TT_0 \ln \frac{T}{T_0} \right). \quad (13)$$

α er Varmefyldedifferensen ved T_0 , β Varmefyldedifferensens Temperaturkoefficient; er denne $= 0$, gaar Formlen over i Formel (11). Udtrykket er jo ret kompliceret, men det vil ogsaa kun i de færreste Tilfælde være nødvendigt at anvende denne Formel, da Formel (11) næsten altid vil udtrykke A med tilstrækkelig Nøjagtighed.

Denne Formels Anvendelse paa Svovlets allotrope Omdannelse samt en Beskrivelse af de til Bestemmelse af det maximale Arbejde foretagne Forsøg er Indholdet af det følgende Afsnit.

II. Det maximale Arbejde ved Svovlets allotrope Omdannelse.

De forskellige Svovlmodifikationers indbyrdes Bestandighedsforhold er kun indgaaende undersøgt for den rhombiske og monokline Modifikations Vedkommende. Medens man for de talrige andre Svovlformer kun ved, at de ved almindelig Temperatur og Tryk ikke ere bestandige, idet de sluttelig alle omdannes til rhombisk Svovl, kender man for Omdannelsen: Rhombisk Svovl \rightleftharpoons Monoklint Svovl baade Omdannelsestemperaturen og dennes Variation med voxende Tryk, hvorved man har et Middel til at beregne det Arbejde, som Omdannelsen kan yde ved Temperaturer over Omdannelsestemperaturen (S. 29). En lignende Bestemmelsesmethode ved lavere Temperaturer støder paa betydelige experimentelle Vanskeligheder, da Omdannelsestrykket her er negativt og vel næppe lader sig realisere i et saadant Omfang, at en væsentlig Forskydning af Omdannelsestemperaturen kan finde Sted. Anvendelse af Formel (11) og, som det har vist sig, Opløselighedsbestemmelser med de to Modifikationer vil i dette Tilfælde føre til Maalet.

1. Energidifferensen mellem monoklint og rhombisk Svovl.

Til Beregning af det maximale Arbejde efter Formel (11) maa Energidifferensen eller den kalorimetrisk maalelige Varmetoning ved Omdannelsen kendes. Ligesom man af den frivillige Overgang af monoklint til rhombisk Svovl ved almindelig Temperatur med Sikkerhed kan slutte til det førstes større Indhold af fri Energi, følger af denne Omstændighed i Forening med Omdannelsestemperaturens højere Beliggenhed, at den monokline Modifikation ogsaa med Hensyn til samlet Energi staar højest, at Omdannelsen til rhombisk Svovl altsaa foregaar under Varmendvikling. Størrelsen af denne Varmendvikling har gentagne Gange været Genstand for Undersøgelse, men de af forskellige Experimentatorer fundne Værdier vise meget ringe Overensstemmelse. Man træffer i Lærebøger ofte Værdien 2,52 kal. (for Grammet), hvilket Tal stammer fra L. T. REICHERS Arbejde¹⁾ over Omdannelsestemperaturens Variation med Trykket, hvor det findes anført som beregnet af MITSCHERLICH'S Forsøg. I dennes Afhandling findes Tallet ikke.

¹⁾ Zeitschrift f. Krystallographie 8, 593 (1884).

MITSCHERLICH¹⁾ bestemte Varmetoningens simpelthen ved at maale den Temperaturstigning, som frembragtes ved den frivillige Omdannelse af en større Mængde monoklint Svovl, idet Omgivelsernes Temperatur søgtes reguleret, saaledes at Varmetab eller Varmeoptagelse under Processen ikke fandt Sted. Varmetoningens beregnedes da som Produktet af Temperaturstigning og Varmefylde til 2,27 kal. for eet Gram eller 72,8 kal. for Gramatomet. Methoden gør ikke Indtryk af at kunne give paa-lidelige Resultater.

Dernæst har JULIUS THOMSEN²⁾ bestemt Forbrændingsvarmen af begge Svovl-modifikationer og derigennem fundet Omdannelsesvarmen som Forbrændings-varmernes Differens. Resultatet var følgende:

Forbrændingsvarmen af monoklint Svovl....	71720 kal.
" rhombisk " 	71080 "
Differens....	640 "

Værdierne gælde for Gramatomet. THOMSEN selv tillægger nu ikke denne Bestemmelse af Omdannelsesvarmen nogen stor Værdi, da Resultatet er fremkommen som Differens imellem to mere end hundrede Gange saa store Værdier og derfor ikke kan gøre Fordring paa nogen stor procentisk Nøjagtighed. Der er ogsaa fra enkelte Sider fremsat Formodning om, at THOMSEN'S Værdi skulde være for stor. SCHAUUM³⁾ gør saaledes opmærksom paa, at den af BRODIE⁴⁾ bestemte Smeltevarme for monoklint Svovl kun er 300 kal. og altsaa, hvis THOMSENS Værdi var rigtig, kun vilde være halv saa stor som Omdannelsesvarmen, hvad der i sig selv vilde være lidet sandsynligt⁵⁾. Endvidere er Oplosningsvarmen af rhombisk Svovl i Svovlkulstof mindre end 640 kal., nemlig ifølge BERTHELOT⁶⁾ 410 kal., ifølge PICKERING⁷⁾ 469 kal., og monoklint Svovl maatte da — naar man gaar ud fra Tallet 640 kal. for Omdannelsesvarmen — opløses i Svovlkulstof under en Varme-udvikling paa ca. 200 kal. Men i Virkeligheden opløses monoklint Svovl under ret betydelig Varmeabsorption, hvad man ved et simpelt kvalitativt Forsøg let kan overbevise sig om. THOMSENS Værdi er endelig saare langt fra at passe i den thermodynamiske Formel, som angiver Afhængigheden mellem Varmetoning, Omdannelsestemperatur og Omdannelsestryk (se S. 29).

Ved Hjælp af nævnte Formel beregner man af REICHERS⁸⁾ Forsøg Omdan-

¹⁾ Bericht über d. Verhandl. d. kön. preus. Akad. d. Wissensch. 1852, 636. Journ. f. praktische Chemie 58, 239 (1853).

²⁾ Thermochemische Untersuchungen II, 247.

³⁾ Liebigs Annalen 308, 18 (1899).

⁴⁾ TAMMAN. Kristallisieren und Schmelzen 279 (1903).

⁵⁾ Ved Fosformodifikationerne er Omdannelsesvarmen dog langt større end Smeltevarmen af det gule Fosfor.

⁶⁾ Comptes rendus 70 (1870) S. 941.

⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 865.

⁸⁾ l. c.

nellesvarmen for Grammet: 2,5 kal., af TAMMANS¹⁾ Forsøg 3,12 kal. Disse Værdier gælde for Omdannelsesstemperaturen, medens de tidligere anførte gælde for Stuetemperatur.

Benytter man endelig BRODIES Værdi for Smeltevarmen for monoklint Svovl og PERSONS²⁾ tilsvarende Værdi for rhombisk Svovl og bestemmer Omdannelsesvarmen som Smeltevarmernes Differens, finder man endog en negativ Værdi: — 3,1 kal.

En Nybestemmelse af Omdannelsesvarmen synes altsaa i ethvert Tilfælde nødvendig. Med Hensyn til Valg af Methode til denne Bestemmelse er det jo indlysende, at den direkte Maaling vil være at foretrække for en Differensmethode, selv om Forholdene stillede sig betydelig gunstigere end ved Forbrændingsmetoden. Da den direkte Omdannelse foregaar ret langsomt, vil den almindelige kalorimetriske Methode næppe med Held kunne anvendes, men man er henvist til Benyttelse af Iskalorimeteret, som jo i Virkeligheden ogsaa er i Besiddelse af store Fordele.

Efterat SCHULLER og WARTHA³⁾ har indført væsentlige Forbedringer ved den oprindelige BUNSEN'SKE Form for Iskalorimeteret, har navnlig DIETERICIS⁴⁾ Arbejder gjort det sandsynligt, at en virkelig Præcisionskalorimetri lader sig grunde paa det BUNSEN'SKE Princip. De største Vanskeligheder, som møder ved Benyttelsen af Iskalorimeteret, er Tilvejebringelsen af fuldstændig Temperaturligevægt i og udenfor den ydre Kalorimeterbeholder. Selv et meget ringe Spor af Urenhed i Vandet, sætter Frysepunktet saa meget ned, at en Temperaturdifferens af Betydning fremkommer. Dette giver sig tilkende derved, at Kvægsølvtraaden i Allæsningskapillaren bevæger sig — indad eller udad, eftersom Frysepunktet er lavest indvendig eller udvendig. Sædvanlig vil det ydre Vand, som er mest udsat for at optage Urenheder (f. Eks. Kulsyre fra Luften), have det laveste Frysepunkt. For at kunne arbejde under konstante Forhold, er det imidlertid ikke nødvendigt, at det ydre Vand er absolut rent, men kun at det er af saa konstant Frysepunkt som muligt. Urenhedernes Koncentration maa altsaa ikke forandre sig, og man maa derfor hindre Smeltning eller Dannelse af Is ved fuldstændig at udelukke Varmetil- eller -fraførsel. Har man paa denne Maade sørget for konstant ydre Temperatur, vil det ogsaa være muligt at afbalancere eventuel Temperaturforskel i og udenfor Kalorimeterbeholderen.

Omstaaende Fig. 1 fremstiller det benyttede Apparat. Indvendig paa Væggen af det mindre Cylinderglas, der var fyldt med destilleret Vand, var frosset en Kappe af Is, som fuldstændig omgav selve Kalorimeteret. Udenom dette Cylinderglas var anbragt et større, og Mellemrummet var fyldt med Is, som fornyedes, efterhaanden som den smeltede. Den ydre Cylinder var beskyttet af et varmeisolerende Filtlag, saa at den Ismængde, som smeltede, kunde indskrænkes til ca. $\frac{1}{2}$ Kilo i Døgnet.

¹⁾ Kristallisieren und Schmelzen 275 (1903).

²⁾ Ann. de chimie et physique [3] 21, S. 328 (1847). Pogg. Ann. 70, S. 301 (1847).

³⁾ Ber. d. deut. chem. Ges. 8. (1875) S. 1011.

⁴⁾ Wiedemanns Ann. 33, 417 (1888), 37, 496 (1889).

En Korkprop, der tættedes med en Blanding af Vox og Kolofonium, lukkede det indre Cylinderglas og hindrede det urene Vand fra den omgivende smeltende Is at trænge ind. Til selve Kalorimeteret var smeltet et Kapillarrør, hvis vandrette Del var nøje kalibreret og forsynet med en Millimetermaalestok. Gennem et Siderør, der under Forsøget var lukket lufttæt, kunde Kvægsølv bringes ind og ud.

Til Frysning af en Iskappe udenom den indre Kalorimeterbeholder benyttedes en Kuldeblanding af Is og svag Svovlsyre. For at frembringe den første Iskystal var det dog nødvendigt at anvende en mere energisk Kuldeblanding, nemlig fast Kulsyre og Æther, da Vandet i Kalorimeteret ellers let blev betydelig underaafkolet¹⁾.

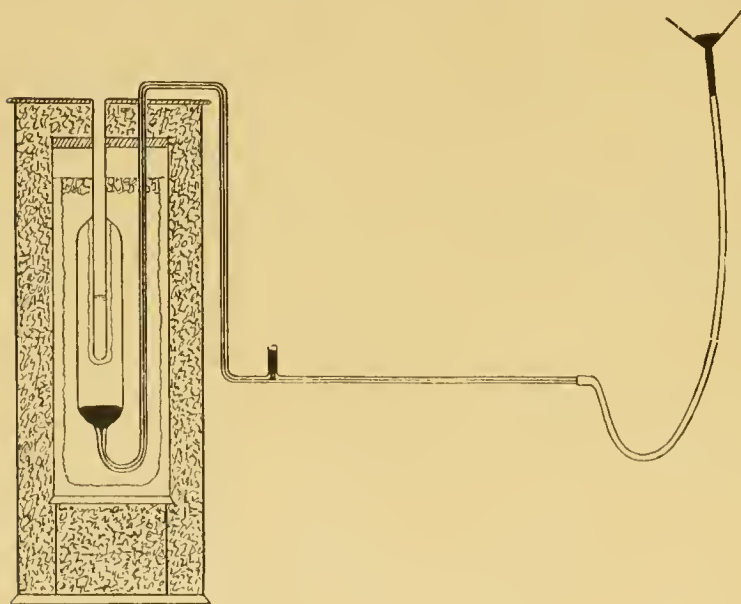


Fig. 1.

For at eliminere den ovenomtalte Indflydelse af Urenheder i Vandet kan man benytte den Omstændighed, at Temperaturligevægten mellem Vand og Is forskydes med foranderligt Tryk. Er Frysepunktet i den ydre Kalorimeterbeholder højere end det omgivende Vands, vil en Trykforøgelse indvendig sætte Frysepunktet her ned og omvendt, saaledes at det paa denne Maade er muligt at forskyde Frysepunktet, indtil Temperaturligevægt er

naaet. Til at frembringe dette Tryk tjente den paa Fig. 1 fremstillede Indretning. Ved Enden af Kapillarrøret var paasat en Gummislange, der endte i en Glastragt, hvorigennem der fyldtes Kviksølv. Ved at hæve eller sænke denne Tragt, kunde Trykket varieres og eventuelt ogsaa gøres mindre end een Atmosfære. Naar Apparatet er fyldt med forholdsvis rent Vand, er det naturligvis ikke store Kvægsølvhøjder, det drejer sig om, idet en Frysepunktdepression paa 1° svarer til et Tryk paa $132 \frac{\text{Kilogr.}}{\text{Cm.}^2}$. 10 cm. Kviksølv forandrer altsaa Frysepunktet ca. $0^{\circ},001$, hvilket atter svarer til en Koncentrationsforskel af 0,0005.

¹⁾ Jfr. RAMSAY und SHIELDS. Zeitschrift für physik. Chemie 25, 660 (1898). — Man iagttager i saa Fald Dannelsen af en Iskappe udenpaa den ydre Kalorimeterbeholder.

²⁾ TAMMAN. Kristallisieren und Schmelzen, 316.

Denne Fremgangsmaade gav gode Resultater, idet det herved blev muligt at reducere Kvægsolvtraadens Bevægelse til 0,0—0,5 mm. i Timen. Hvad man i denne Sammenhæng imidlertid ikke maa overse, er Indflydelsen af den ved Forsøget tilførte Varmemængde og dertil knyttede Ismeltning. Herved forandres jo nemlig Koncentrationen i umiddelbar Nærhed af Grænsefladen mellem Is og Vand, hvilket giver sig til Kende i smaa Uregelmæssigheder i Kvægsolvtraadens Bevægelse. Man maa derfor i Kalorimeterbeholderen have saa rent Vand som muligt, da alene herved denne Fejlkilde kan fjernes. Den Korrektion, som skulde indføres paa Grund af Kvægsolvtraadens Bevægelse for og efter Forsøget, var imidlertid sjældent mere end 1 %, og den behøver derfor ikke at kendes med stor procentisk Nøjagtighed, for at man kan opnaa nøjagtige Resultater.

Til Bestemmelse af Kalorimeterets Konstant, afvejedes en Kvægsolvtraad af bestemt Længde. Det viste sig, at 19,09 cm. (alle Længder er korrigerede for Kaliberfejl) vejede 0,2000 gr., hvorefter man ved Hjælp af BARNES'S¹⁾ nyeste Bestemmelse af Isens Vægtfylde: 0,91661 og Isens Smeltevarme 80,0 kal. beregner, at een kal. svarer til 0,01545 gr. Kvægsolv. Herved finder man atter den til 1 cm. svarende Varmemængde at være 0,6759 kal. Til Kontrol af denne Værdi maalttes en bekendt Varmetoning, nemlig Klorsølvets Præcipitationsvarme, som er bestemt af THOMSEN²⁾ til 15860 kal. for Grammekylet, medens BERTHELOT fandt 15600 kal. og den theoretiske Beregning ved Hjælp af Opløselighedens Temperaturkoefficient gav 16000 kal.³⁾ Bestemmelsen udførtes paa den Maade, at 10 ccm. 0,1. n Saltsyre afkøledes til 0° og bragtes ned i Kalorimeteret, hvorefter Fældningen foretoges med en bekendt Mængde Sølvnitrat paa følgende Maade. En lille tyndvægget Glasbeholder, der forøven endte i en ca. 35 cm. lang, ganske fin Kapillar, og forinden i en lignende men helt kort, fyldtes delvis med Sølvnitratopløsning, hvorefter den lange Kapillar tilsmeltedes i Spidsen. Apparates afkøledes nu fuldstændig til 0° (i det S. 18 beskrevne Afkøleapparat) og sænkedes derpaa ned i Kalorimeteret, saaledes at den lange Kapillar ragede op, Spidsen knækkedes af, og de to Opløsninger blandedes. Alt Sølvet udfældedes da som Klorsolv. Det viste sig, at 0,1072 gr. Sølvnitrat gav en Forskydning af 14,95 cm., hvorefter Præcipitationsvarmen 16000 kal. for eet Grammekyle Klorsolv beregnes. Overensstemmelsen med THOMSENS Værdi er god.

Ved Forsøgene med monoklint Svøvl spiller naturligvis Omdannelseshastigheden en stor Rolle. For det første er det nødvendigt — eller i ethvert Fald bekvemt — for Maalingerne, at det monokline Svøvl er bestandigt saa længe ved lav Temperatur, at en fuldstændig Afkøling til 0° kan finde Sted, og dernæst skal Omdannelsen i Kalorimeteret foregaa uden at tage for lang Tid. Omdannelseshastigheden er nu meget afhængig af Svøvlets Fremstilling. Det ved mine Forsøg

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 40, 118 (1902). Phys. Review, 13, 55.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] 13, 241 (1876).

³⁾ NERNST: Theoretische Chemie. Dritte Aufl. 1900, S. 602.

anvendte monokline Svovl var fremstillet ved Smeltning af rent rhombisk Svovl ved lav Temperatur (i et Svovlsyrebad). Efter paafølgende Afkøling og delvis Krystallisation bortheldtes det endnu flydende Svovl, og de fine monokline Naale, som blev tilbage, afkøledes hurtigt til Stuetemperatur. Bestandigheden af det saaledes vundne Præparat var noget variabelt. Oftest kunde ingen Omdannelse spores efter 3—4 Timers Forløb, men enkelte Gange havde allerede efter 2 Timer ved 0° en delvis Omdannelse fundet Sted. I store sammenhængende Masser er efter min Erfaring det monokline Svovl mere bestandigt. Omdannelsen foregaar her fra forholdsvis faa Omdannelsescentrer, hvorfra den forplanter sig radiært med en Hastighed, der varierer mellem 2 og 10 mm. i Døgnet. Selv efter 3, undertiden 4 Døgn's Forløb, kan saadant Svovl indeholde endnu uomdannede Partier. Den tilsyneladende store Omdannelseshastighed hos det fint krystallinske Svovl, hidrører utvivlsomt fra et større Antal Omdannelsescentrer.

I høj Grad fremskyndende paa Omdannelsen virker Berøring med et Opløsningsmiddel, hvad ogsaa MITSCHERLICH¹⁾ har iagttaget. Selv et Stof som Alkohol, der kun opløser Svovl i meget ringe Grad (se Tab. 10), virker i denne Henseende hurtigt, idet de klare Krystaller ved Berøring hermed efter ca. 5 Min. blive nigenemsigtige, idet de omdannes paa Overfladen. Det tager dog længere Tid, inden Omdannelsen trænger helt igennem, navnlig naturligvis ved større Krystaller. Denne Indflydelse af Opløsningsmidlet benyttedes ved Varmetonningsbestemmelserne til at fremkalde Omdannelsen, som uden et saadant vilde tage al for lang Tid. I Kalorimeter-rummet fyldtes Kloroform (som for at hindre Opløsning var mættet med rhombisk Svovl) i en Højde af 5—7 cm. Naar nu det finkrystallinske monokline Svovl bragtes i Berøring hermed, foregik Omdannelsen i Løbet af ca. $\frac{1}{4}$ Time fuldstændig.

Før og efter hvert Forsøg aflæstes Kvægsolvtraadens eventuelle Bevægelse i to Timer til Bestemmelse af Korrektionen. Det egentlige Udslag varede 1—2 Timer, saa at til hver Bestemmelse medgik ca. 6 Timer. Til et Forsøg anvendtes ca. 3 gr. Svovl, der fyldtes i et lille Præparatglas, i hvis Bund der var smeltet et fint Hul. Først afkøledes til 0° , idet Præparatglasset ved Hjælp af en tynd Traad ophængtes i Midten af et 40 cm. langt, lodret Rør, der paa alle Sider var omgivet af smeltende Is. Et blindt Forsøg med omdannet Svovl havde vist, at 1 Times Afkøling var tilstrækkelig til at bringe Temperaturen saa nær ved 0° , at intet Udslag af Kvægsolvtraaden paa Grund af Temperaturforskel kunde iagttages. Sædvanlig afkøledes i $1\frac{1}{2}$ Time. Præparatglasset sænkedes derpaa hurtigt ned i Kalorimeteret, hvor Kloroformen trængte ind gennem det lille Hul, fyldte Præparatglasset, og herved fremkaldte Omdannelsen. Udslaget var for 3 gr. Svovl ca. 10 cm. og kunde altsaa aflæses med en Nøjagtighed af ca. 1 $\frac{1}{100}$. Resultaterne af 5 Forsøg er sammenstillede i følgende Tabel:

¹⁾ l. c.

Tabel 1.

Svovl	Udslag	Varmetoning	Varmetoning pr. Gr.
3,820 gr.	13,31 cm.	9,018 kal.	2,36 kal.
3,431 "	12,20 "	8,216 "	2,40 "
2,877 "	10,36 "	7,002 "	2,44 "
2,914 "	10,57 "	7,143 "	2,45 "
3,807 "	13,22 "	8,935 "	2,35 "

Md... 2,40 kal.

De i første Kolonne anførte Tal er den afvejede Svovlmængde \div Vægten af det indeholdte amorfe Svovl, hvis Mængde, der bestemtes ved hvert Forsøg, varierede mellem 2 og 3 %. Overensstemmelsen imellem de 5 Forsøg er jo ret god, saa at man kan gaa ud fra, at den fundne Værdi ikke er ret langt fra den rigtige. Omregnet for Gramatomet bliver Varmetoningen 76,8 kal., en Værdi, som ligger temmelig nær ved den af MITSCHERLICH fundne (72,8 kal.).

Medens Indhold af amorft Svovl ved den her beskrevne Methode antagelig ikke har nogen Indflydelse paa Bestemmelsens Nøjagtighed, vil det være af stor Betydning ved Forbrændingsmetoden eller lignende Metoder, der beror paa en fuldstændig Omdannelse af alt tilstedeværende Svovl. Ifølge E. PETERSENS¹⁾ Bestemmelser er nemlig Overgang af amorft, uopløseligt Svovl til den rhombiske Form ledsaget af en forholdsvis betydelig Varmeudvikling, nemlig 909 kal. for hvert Gramatom. Indeholder det monokline Svovl saaledes 1 % amorft, medens det rhombiske er rent, vil man finde Omdannelsesvarmen over 10 % for stor, og da monoklint Svovl, fremstillet ved Storkning af det smeltede, let kan indeholde 5 % amorft²⁾, ser man, at Mangel paa Hensyntagen til dette Forhold vil kunne medføre en Fejl paa 50 % i Bestemmelsen af Omdannelsesvarmen.

2. Energidifferensen og det maximale Arbejde.

For at kunne beregne Arbejdet ved Svovlets allotrope Omdannelse efter Formel (11) maa man foruden Varmetoningen kende Forskellen i Varmefylde for de to Modifikationer. Herover foreligger Maalinger af REGNAULT³⁾, der fandt Værdierne:

Varmefylden af monoklint Svovl...	0,1844
" " rhombisk "	0,1776
Differens....	0,0068

Benytter man den ovenfor fundne Værdi for Varmetoningen ved 0°, og beregner man af TAMMANS Forsøg (se S. 30) Varmetoningen ved 95°,4, finder man:

¹⁾ Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række, VII. 3 (1891).

²⁾ KÜSTER. Zeitschrift f. anorg. Chemie 18, 355 (1898),

³⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen II, 282.

Varmetoning ved $94^{\circ},4$ 3,12 kal.

" " 0° 2,40 "

Differens 0,72 kal.

Heraf finder man Varmefyldernes Differens: $\frac{0,72}{95,4} = 0,0075$ i god Overensstemmelse med REGNAULTS Værdi. Ved Beregningen vil blive benyttet Middeltallet 0,0072.

Betragter vi Overgangen fra monoklint til rhombisk Svovl, haves altsaa til Beregning efter Formel (11):

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \cdot \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right] :$$

følgende Værdier for de indgaaende Konstanter:

$$Q_0 = -3,12$$

$$T_0 = 95,4 + 273 = 368,4$$

$$c_2 - c_1 = -0,0072.$$

De heraf beregnede Værdier for A , findes i Tabel 2.

Tabel 2.

t	T	$T - T_0$	a	b	A	n
0	273	- 95,4	0,8079	- 0,0976	0,7103	13,7
20	293	75,4	0,6386	0,0598	0,5788	10,3
40	313	55,4	0,4692	0,0316	0,4376	7,2
60	333	35,4	0,2998	0,0127	0,2871	4,4
80	353	15,4	0,1304	0,0023	0,1281	1,8
100	373	+ 4,6	- 0,0389	0,0002	- 0,0391	0,5
120	393	24,6	0,2083	0,0057	0,2140	2,5
140	413	44,6	0,3777	0,0187	0,3964	4,7

Den i 4de Kolonne anførte Størrelse a er $= Q_0 \frac{T - T_0}{T_0}$, altsaa Arbejdet, under Forudsætning af, at Varmetoningen ikke forandrer sig. I 5te Kolonne findes Korrektionsleddet $b = (c_2 - c_1) \left[T \cdot \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]$. Man ser af sidste Kolonne, at b udgør en med Temperatures Afstand fra Omdannelsestemperaturen voksende Brøkdel — nemlig n % — af det samlede Arbejde, ved 0° altsaa henvend 14 %. Det er da øjensynligt, at Formel (7) her er ganske ubrugelig til Beregning af A .

Til Kontrol af de for A beregnede Værdier, kan man over $95,4$ benytte TAMMANS Bestemmelse af Omdannelsesstrykket. Under $95,4$ er A beregnet af Oploselighedsbestemmelser med rhombisk og monoklint Svovl fra 0° — 40° . Det maximale Arbejde, som beregnes af Oploselighedsbestemmelserne, gælder jo for Grammolekylet (se S. 7), og det er derfor nødvendigt at kende Svovlets Molekyle i de anvendte Oplosningsmidler. De herhenhørende Forsøg skal derfor først meddeles.

3. Bestemmelse af Svovlets Molekyle i Opløsning.

Molekylvægten af Svovl i Opløsninger af Svovlkulstof har flere Gange været Genstand for Undersøgelse. Saaledes fandt BECKMANN¹⁾, SAKURAI²⁾ og HELFF³⁾ ved den ebullioskopiske Methode Molekylet S_8 , medens GUGLIEMO⁴⁾ paa samme Maade fandt Værdier, der varierer mellem S_8 og S_9 . Senere har ORNDORFF og TERRASSE⁵⁾ ligeledes efter Kogepunktsmetoden fundet Molekylstørrelsen i Svovlkulstof og Toluol S_9 , i *m*-Xylol, Phenetol, Fenol og Naftalin S_8 og i Svovlchlorure (S_2Cl_2) Molekylet S_2 . Med Hensyn til det sidste Opløsningsmiddel har ARONSTEIN og MEIHWIGEN⁶⁾ imidlertid paavist, at det er ganske uegnet til Molekylvægtsbestemmelser efter den ebullioskopiske Methode, da det sonderdeles ved Kogning, og de finder baade for Xylol, Naftalin, Toluol og Svovlkulstof Molekylet S_8 . Endvidere finder PEKÁR⁷⁾ ved Bestemmelsen af den molekulære Overfladespændings Temperaturkoefficient efter den af EÖTVÖS⁸⁾ angivne Methode for Svovlkulstofopløsninger S_8 og ogsaa samme Molekyle som det sandsynligste for Opløsninger i Svovlchlorure. Endelig finder POW⁹⁾ kryoskopisk fra S_1 til $S_{7.4}$ varierende Værdier for Opløsninger i Benzol og Dimethylanilin, medens TIMOFEJEV¹⁰⁾ ebullioskopisk finder S_6 for Kloroform, S_8 for Svovlkulstof og Værdier mellem S_5 og $S_{1.6}$ for Benzol.

Omend man altsaa maa indrømme, at der ikke hersker afgjort Enighed om Svovlets Molekylstørrelse i de forskellige Opløsningsmidler, synes dog alt at tyde paa, at Associationen i de hidtil undersøgte Opløsningsmidler er stor, idet man — ganske ligesom for Svovldamp¹¹⁾ — kan betragte S_8 som det normale Molekyle, vistnok i stor Udstrækning uafhængig af Koncentrationen. For to af de af mig benyttede Opløsningsmidler, nemlig Kloroform og Benzol, har jeg imidlertid foretrukket selv at bestemme Molekylet og har hertil valgt en fra de tidligere principielt afvigende Methode.

Afhængigheden mellem et Stofs Opløsningsvarme og Opløselighedens Variation med Temperaturen, er jo given ved den bekendte Ligning¹²⁾:

$$\frac{d \cdot \ln c}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2},$$

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 5, 80 (1890).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 61, 889 (1892).

³⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 12, 196 (1893).

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1893 I., 6.

⁵⁾ Ibidem. 1896 I., 949.

⁶⁾ Verh. d. Kon. Akad. d. Vetenschappen. Juli—September 1898.

⁷⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 39, 433 (1901).

⁸⁾ Wiedem. Ann. 27, 452 (1886).

⁹⁾ Physikalisch—chemisches Centralbl. 1, 10 (1903—1904).

¹⁰⁾ Ibid. 1, 10 (1903—1904).

¹¹⁾ BLEIER og KOHN. Berichte d. deut. chem. Ges. 33, 50 (1900). Chem. Centr. 1900, II, 1194. BILTZ. Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2490 (1901). Zeitschrift f. phys. Chem. 39, 322 (1901).

¹²⁾ VAN'T HOFF. Die chemische Dynamik (1898) S. 29.

hvor λ er den kalorimetrisk Varmeabsorption ved Opløsning af eet Grammolekyle af Stoffet i dets mættede Opløsning¹⁾, c Koncentrationen af den mættede Opløsning i en vilkaarlig Eenhed og R en Konstant, der naar λ maales i Gramkalorier, er = 1,99. Da λ kan sættes konstant i et lille Temperaturinterval, faar man ved Integration:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda}{1,99} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Heraf faas λ , idet der indføres dekadiske Logarithmer i Stedet for naturlige:

$$\lambda = 4,58 \cdot \frac{T_1 T_2 \cdot \log \frac{c_1}{c_2}}{T_1 - T_2} \cdot \text{kal.}$$

Efter denne Formel kan man beregne Varmetoningen ved Opløsning af eet Grammolekyle. Finder man nu kalorimetrisk Oplosningsvarmen λ' ved Oplosning af eet Gramatom Svovl, lader det Antal Atomer ν , som indeholdes i Svovlmolekylet i den paagældende Oplosning, sig bestemme, idet:

$$\nu = \frac{\lambda}{\lambda'}.$$

Til Bestemmelse af Oplosningsvarmen anvendtes et almindeligt Messingkalorimeter, hvis indre Beholder havde et Rumfang af 500 ccm. I Laagene var Huller til Thermometer, Rorer og et Glasrør, hvorigennem Svovlet kunde bringes ned i Oplosningsmidlet. Det benyttede Thermometer var et BECKMANNS til Frysepunktsbestemmelse og inddelt i $1/100^\circ$. Ved hvert Forsøg anvendtes 300—400 ccm. Oplosningsmiddel. Da Svovlets Oploselighed i Kloroform og Benzol kun er ringe, kunde kun anvendes en forholdsvis ringe Svovlmængde: 2—3 gr. til hvert Forsøg, saa at Temperaturfaldet kun blev ca. $1/3^\circ$, men da $1/1000^\circ$ med Sikkerhed kunde skønnes, kunde dog Temperaturaflesningen foretages med en Nøjagtighed af 3 ‰. Temperaturen aflæstes naturligvis i længere Tid før og efter Forsøget, og der indførtes en af den iagttagne Temperaturvariation beregnet Korrektion. Da Oplosningen foregik hurtigt (1—2 min.), kunde denne Korrektion indskrænkes til 3—5 ‰.

Varmetoningen beregnedes af Forsøgene efter Udtrykket:

$$\lambda'' = (V \cdot \rho \cdot \sigma + 31,4) \Delta t,$$

hvor V , ρ og σ er Rumfang, Vægtfylde og Varmefylde for Oplosningsmidlet²⁾. 31,4 er Vandværdi af Kalorimeter, Thermometer og Rorer, Δt det korrigerede Temperaturfald. Den atomare Oplosningsvarme bliver da $\lambda' = \frac{32}{p} \cdot \lambda''$, naar der opløstes

¹⁾ Ved tungtopløselige Stoffer kan man med tilstrækkelig Nøjagtighed erstatte denne Varmetoning med Oplosningsvarmen, som bestemmes med det rene Oplosningsmiddel.

²⁾ Disse Størrelser erstatter med tilstrækkelig Nøjagtighed de tilsvarende for *Oplosningen*, hvormed egentlig skulde regnes.

p Gram Svovl. For Benzol benyttedes Værdierne $\rho = 0,881$ ¹⁾, $\sigma = 0,401$ ²⁾, for Kloroform $\rho = 1,482$ ¹⁾, $\sigma = 0,232$ ³⁾. Resultaterne findes i følgende Tabeller.

Tabel 3. Benzol.

V	p	Δt	λ''	λ'
300 ccm.	2,169 gr.	0°,330	45,3 kal.	668 kal.
400 "	3,420 "	0°,415	71,6 "	670 "
400 "	2,502 "	0°,299	51,7 "	662 "
				Md... 667 kal.

Tabel 4. Kloroform.

V	p	Δt	λ''	λ'
400 ccm.	3,002 gr.	0°,357	60,4 kal.	643 kal.
400 "	2,951 "	0°,349	58,9 "	637 "
				Md... 640 kal.

Svovlpræparatet, som benyttedes, var det nedenfor beskrevne. Værdierne for Oplosningsvarmen er noget mindre end de af PICKERING ⁴⁾ fundne (690 og 697 kal.), men denne benytter lidt større Værdier for Varmefylden, hvilket i ethvert Fald for Benzolets Vedkommende er tilstrækkeligt til at forklare Afvigelserne.

Oploselighedsbestemmelserne foretoges i en Rotationsthermostat, en 15 Liters Jernblikbeholder, fyldt med Vand, hvor Svovlet — ved Hjælp af en lille Varmluftsmotor — roteredes med Oplosningsmidlet. En BOHR'S Thermoregulator, hvis Metalbeholder havde et Rumfang af ca. 300 ccm. og var fyldt med Kloroform (paa Grund af dette Stofs store Udvidelseskoefficient), sørgede for konstant Temperatur. Den gode Varmetransmission gennem Beholderens Metalvægge i Forening med dens store Rumfang tillod en særdeles nøjagtig Regulering, idet Temperaturen ved hvert Forsøg næppe varierede mere end 0°,01.

Oplosningskarrene var korte Reagensglas paa 25 ccm. Indhold. Der anvendtes 15 ccm. Oplosningsmiddel og 1—2 gr. Svovl til hvert Forsøg. Efter at Thermostaten var bragt til konstant Temperatur, roteredes i 2 Timer, efter at forelobige Forsøg havde vist, at Koncentrationen efter $\frac{1}{2}$ Times Rotation ikke forandrede væsentligt. Derefter afpipetteredes (og eventuelt afvejedes) et bestemt Rumfang Oplosning, idet det samtidig filtreredes gennem et lille Bomuldsfilter, Oplosningsmidlet fordampedes af Poreclænsdigler, og Svovlmængden bestemtes af Diglernes

¹⁾ GARTENMEISTER. Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 529 (1890). KOSSAKOWSKY. Ibid. 8, 266 (1891). PHILLIP. Ibid. 24, 28 (1897).

²⁾ R. SCHIFF. Ibid. 1, 388 (1887).

³⁾ WIEDEMANN. Wied. Ann. 2, 195 (1877).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1888 (1), 865.

Vægtforøgelse. Afdampningen blev foretaget i et Vandtørreskab ved 50°—80°, ved hvilken Temperatur Svovlet ikke er saa flygtigt, at det spiller nogen Rolle for Bestemmelserne.

Det Svovlpræparat, hvormed disse Bestemmelser foretoges, var fremstillet ved Oplosning af rent Svovl i Svovlkulstof, Filtrering og delvis Fordampning af Svovlkulstoffet i en Luftstrøm (hvorved Temperaturen sank betydelig under 0°), Vaskning af de udskilte Svovlkrystaller med Æther og Tørring ved 80°. Et andet Præparat, som erholdtes ved Fældning af Svovlkulstofoplosningen med Æther, var meget finkrystalinsk, men viste sig ellers i alle Maader identisk med det første. Svovlkulstoffet var rensed efter den af OBACH¹⁾ angivne Methode.

At den beskrevne Methode giver nøjagtige Bestemmelser, vil fremgaa af følgende Tal, der angiver Svovlmængden i Gram (*s*) i 5,708 ccm. Kloroformopløsning efter Rotationstiden (*t*) Timer ved 19°,85.

Tabel 5.			
1.		2.	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
1/2	0,0765	1/2	0,0767
1	0,0769	1 1/2	0,0768
1 1/2	0,0770	2 1/2	0,0768
2	0,0768	3 1/2	0,0770
Md... 0,0768		Md... 0,0768	

De i Tabel 6 anførte Oploseligheder er Middeltallet af 4 Bestemmelser. *s* betegner Svovlmængden (gr.) i 10 gr. Oplosning; *t* er Temperaturen.

Tabel 6.		
	<i>t</i>	<i>s</i>
Benzol	{ 15,17	0,1480
	{ 19,29	0,1692
Kloroform . . .	{ 12,25	0,0744
	{ 19,29	0,0918

Med disse Tal er vi altsaa i Besiddelse af Data til Beregning af Svovlets molekulare Oplosningsvarme efter Formlen:

$$\lambda = 4,58 \cdot \frac{T_1 T_2 \cdot \log \frac{s_1}{s_2}}{T_1 - T_2} \cdot \text{kal.}$$

Talværdierne for de i denne Formel indgaaende Størrelser og de deraf beregnede Værdier for λ , findes i følgende Tabel.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 14, 299 (1882).

Tabel 7.

	T_1	T_2	$T_1 - T_2$	$\log \frac{s_1}{s_2}$	λ
Benzol	292,3	288,2	4,12	0,05814	5444 kal.
Kloroform	292,3	285,3	7,04	0,09127	4952 „

Heraf og ved Hjælp af Værdien for λ' findes endelig det Antal Atomer ν , som indeholdes i Svovlmolekylet:

$$\text{For Benzol } \nu = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{5444}{667} = 8,16$$

$$\text{For Kloroform . . . } \nu = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{4952}{640} = 7,74$$

Disse Bestemmelser afviger med henholdsvis 2 og 3 % fra Molekylet S_8 , og tyder altsaa med temmelig stor Sikkerhed paa, at Molekylet i Benzol- og Kloroform-opløsning har Normalværdien. En eventuel Fejl i Molekylbestemmelsen, giver sig til Kende i en procentisk lige saa stor Fejl i det maximale Arbejde.

4. Opløselighedsbestemmelser med rhombisk og monoklint Svovl.

Af Ligningen:

$$A_{\text{mol}} = 1,99 \cdot T \cdot \ln \frac{s_m}{s_r} \cdot \text{kal.},$$

hvor s_m og s_r betyder Opløseligheden af henholdsvis monoklint og rhombisk Svovl, følger, at s_m er større end s_r , naar A er positiv. Da A er Arbejdet ved Processen: $S_{\text{mon}} \rightarrow S_{\text{rhomb}}$ (se S. 20), og dette Arbejde under 95,4 er positivt, vil Opløseligheden af monoklint Svovl under denne Temperatur, være større end Opløseligheden af rhombisk. Dette er jo kun et Exempel paa den almindelige Lov, ifølge hvilken den ubestandigste Modifikation har den største Opløselighed. Opløselighedsforholdet maa endvidere være uafhængigt af Oplosningsmidlet¹⁾ — dog kun saafremt Molekylet i Oplosning heller ikke varierer med Oplosningsmidlet. Experimentelt er dette Forhold hidtil ikke godtgjort for Svovlmodifikationerne. Man har derimod ved et særdeles smukt kvalitativt Forsøg²⁾ vist, at underafkolet, flydende Svovl, som jo indeholder mere fri Energi end monoklint Svovl ved samme Temperatur, har en større Opløselighed end dette. Bragtes nemlig underafkolet Svovl i Berøring med Vand eller Glycerin, saa kunde man faa en Krystal af monoklint Svovl til at vokse i Vædsken, som Tegn paa, at denne var overmættet med monoklint Svovl.

Opløselighedsforholdet kan naturligvis beregnes af det maximale Arbejde. Ved Hjælp af den ovenstaaende Ligning og Formel (11) finder man ved Temperaturen T :

$$\frac{s_m}{s_r} = e \left[Q_v \frac{T - T_0}{TT_0} + (c_r - c_m) \left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \cdot 126. \quad (14)$$

¹⁾ VAN'T HOFF. Die chemische Statik 130 (1899).

²⁾ BÜTSCHLI. Zeitschrift f. Kristallographie 31, 277 (1899).

Forsøger man at bestemme Oploseligheden af monoklint Svovl paa sædvanlig Maade, saa møder man en Vanskelighed, som allerede er omtalt tidligere, nemlig at alle Oplosningsmidler, hvori Svovlet har en maalelig Oploselighed, virker meget hurtigt omdannende paa den monokline Modifikation. Denne katalytiske Evne varierer med Oplosningsmidlet, for Svovlkulstof er Virkningen næsten momentan, Benzol, Kloroform, Tetraklor-kulstof, Æther, virker noget langsommere, og Alkohol atter langsommere end disse. Vand synes ikke at fremskynde Omdannelsen i nogen væsentlig Grad. Ligeledes varierer Indflydelsen med Temperaturen, dens Maximum ligger imellem 20° og 95° , og ved den Temperatur, ved hvilken Æthylalkoholen begynder at blive fast, er det monokline Svovl i længere Tid bestandigt i Berøring med Oplosningsmidlet.

Det viste sig ogsaa, at Oploselighedsbestemmelserne, udførte paa den S. 23 beskrevne Maade, førte til ganske samme Værdi, enten man gik ud fra rhombisk eller monoklint Svovl.

Naar man med disse Forhold for Øje søger en Methode til Bestemmelse af det monokline Svovls Oploselighed, maa man derfor som første Betingelse for denne Methodes Brugbarhed kræve, at Oplosningsmiddel og Svovl kun en ganske kort Tid er i Berøring med hinanden. Endvidere, at Berøring med rhombisk Svovl er udelukket, da en Udkrystallisation ellers straks finder Sted. Skal alligevel en fuldstændig Mætning af Vædsken opnaas, maa man bedst tage en forholdsvis ringe Mængde Oplosningsmiddel, som successive bringes i Berøring med en større Mængde Svovl. Til Udførelse af dette Princip, konstrueredes hosstaaende Apparat. Et 40 cm. langt og 10 mm. vidt Glasrør var anbragt indeni et meget videre, saaledes som det fremgaar af Figuren. Det indre Rør fyldtes med monoklint Svovl. Fra et Reagensglas kunde man ved Hjælp af en Gummiballon presse Oplosningsmidlet igennem det indre Rør, hvor det efterhaanden mættedes med monoklint Svovl og forned —

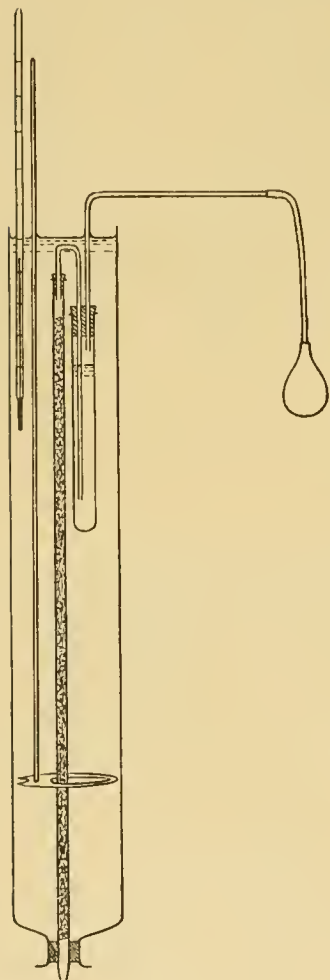


Fig. 2.

efter at have passeret et lille Bomuldsfilter — opsamledes i en Flaske, hvis Rumfang var bekendt. Saavel Svovl som Oplosningsmiddel holdtes paa konstant Temperatur af det omgivende Vandbad, hvis Temperatur kunde reguleres paa $\frac{1}{10}^{\circ}$. De fine Krystaller af monoklint Svovl — fremstillede paa samme Maade som det S. 18 beskrevne Præparat — egnede sig udmærket til disse Oploselighedsbestemmelser,

idet de, sammenrystede i det indre Rør, dannede en tæt, porøs Masse med en forholdsvis stor Overflade, saa at der var gunstige Betingelser til Stede for Dannelsen af en mættet Opløsning. Forøvrigt anvendtes til Oploselighedsbestemmelserne i Reglen en mættet eller næsten mættet Oplosning af rhombisk Svovl, hvilket gav de konstanteste Resultater ¹⁾. Svovlmængden i den forneden udstrømmende Opløsning, bestemtes, som beskrevet S. 23.

At man nu ved denne Methode virkelig faar en mættet Opløsning af monoklint Svovl, fremgaar af følgende Kendsgerninger:

1. Svovlkoncentrationen viser sig (indenfor visse Grænser) uafhængig af Rørlængden.
2. Svovlkoncentrationen viser sig (indenfor visse Grænser) uafhængig af Udstrømningshastigheden.

Grænserne for et Forsøgs Varighed, og dermed for Udstrømningshastigheden, er dog ret snævre, idet man, naar Udstrømningshastigheden er for stor, ikke naar at faa Opløsningen fuldstændig mættet, naar den derimod er for ringe, let risikerer, at det opløste Svovl atter udskilles (naturligvis som rhombisk). I saa Fald viser Oplosningen sig straks uklar, medens i alle Tilfælde en Udskilning efter kort Tids Henstand finder Sted. Med $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Minuts Varighed for et Forsøg vil man ved de fleste Oplosningsmidler være temmelig sikker paa at faa en mættet Opløsning, og indenfor denne Forsøgstid viser der sig ikke regelmæssige Variationer i Resultaterne. Derimod undgaar man ikke uregelmæssige Svingninger af Bestemmelserne omkring en Middelværdi, hvortil vel bl. a. den mindre nøjagtige Temperaturregulering bidrager.

Da det efter al Sandsynlighed vilde være gunstigt for Bestemmelsen af Oploselighedsforholdet, om Oploseligheden af de to Modifikationer bestemtes under saa ens Betingelser som muligt, anvendtes ogsaa den her beskrevne Methode for rhombisk Svovl, idet Bestemmelsen i Rotationsthermostaten tjente som Kontrol.

Før at give en Forestilling om Forsøgenes Forløb, skal anføres Enkeltresultaterne for nogle Forsøg, valgte i Flæng. Oploseligheden *s* angiver her og i det følgende den i 10 ccm. indeholdte Svovlmængde i Gram.

Tabel 8. Æther ved 25°₃.

<i>s_m</i>	<i>s_r</i>
0,0264	0,0190
0,0250	0,0201
0,0251	0,0206
0,0259	0,0202
Md... 0,0256	0,0200

¹⁾ At Svovlkoncentrationen herved ikke forøges, er *cel* Bevis for, at rhombisk og monoklint Svovl give identiske Oplosninger.

En Bestemmelse i Rotationsthermostaten gav $s_r = 0,0197$.

Tabel 9. Æthylbromid ved 0°.

s_m	s_r
0,0860	0,0609
0,0849	0,0611
0,0842	0,0608
0,0857	0,0604
Md... 0,0852	0,0608

Enkeltbestemmelserne er jo øjensynligt mere varierende end de med Rotations-thermostaten foretagne. Men de ligger hinanden dog saa nær, at man med Beret-tigelse tør anse Middeltallet som et ret nøjagtigt Maal for Oploseligheden.

I den efterfølgende Tabel er dernæst sammenstillet Oploselighedsbestemmelserne (hver er Middeltallet af fire Enkeltbestemmelser) for en Del Oplosningsmidler, det heraf beregnede Oploselighedsforhold $\frac{s_m}{s_r}$, samt Oploselighedsforholdet, beregnet efter Formel (14), idet Svovlmolekylet for samtlige Oplosningsmidler er sat = S_s .

Tabel 10.

Oplosningsmiddel	Temp.	s_m	s_r	$\left(\frac{s_m}{s_r}\right)$ fund.	$\left(\frac{s_m}{s_r}\right)$ ber.
Benzol	{ 18,6	0,2004	0,1512	1,32	1,300
	{ 25,3	0,2335	0,1835	1,27	1,260
Kloroform	{ 0	0,1101	0,0788	1,40	1,397
	{ 15,5	0,1658	0,1253	1,33	1,312
	{ 40,0	0,29	0,24	1,2	1,19
Æthylæther	{ 0	0,0113	0,0080	1,41	1,397
	{ 25,3	0,0256	0,0200	1,28	1,260
Æthylbromid	{ 0	0,0852	0,0611	1,40	1,397
	{ 25,3	0,1676	0,1307	1,28	1,260
Æthylformiat	0	0,0028	0,0019	1,4	1,397
Æthylalkohol	25,3	0,0066	0,0052	1,3	1,260

Oploseligheden i Æthylalkohol og Æthylformiat er saa ringe, at Oploselighedsforholdet kun kan bestemmes med grov Tilnærmelse. De Oploselighedsbestemmelser, som foretoges med Kloroform ved 40°, gav endvidere saa varierende Resultater, at en nøjagtig Bestemmelse ligeledes her var udelukket. Af samme Grund er Forsøgene ikke udstrakte til højere Temperatur. Ved alle de andre Bestemmelser er Overensstemmelsen mellem det beregnede og fundne Oploselighedsforhold jo særdeles god. Men med Hensyn til denne Overensstemmelse maa man dog lægge Mærke

til, at Arbejdet afhænger af Oploselighedsforholdet som logarithmisk Funktion, og at derfor det sidste, som jo ligger i Nærheden af 1, er forholdsvis lidt folsom overfor Variationer i Arbejdets Værdi. Af samme Grund bliver Overensstemmelsen mindre god, naar man sammenligner Arbejdet beregnet af Formel (11) og af Oploselighedsforholdet, saaledes som det fremgaar af følgende Tabel. A' er beregnet af Formel (11), A'' af Oploselighedsforholdet:

Tabel 11.

T	A'	A''
0	0,710	0,718
15,5	0,601	0,639
18,6	0,588	0,629
25,3	0,533	0,569

Tager man i Betragtning, at en Fejl paa 1 % i Oploselighedsbestemmelserne medfører en Fejl paa 3–4 % i Arbejdet, maa Overensstemmelsen imellem A' og A'' dog anses for fuldstændig tilfredsstillende. Det er altsaa paavist ved de her meddelte Forsøg, at Bestemmelsen af det maximale Arbejde ved Hjælp af Formel (11) og ved Hjælp af Oploselighedsforholdet imellem 0° og 25° fører til identiske Resultater.

5. Det maximale Arbejde over Omdannelsestemperaturen.

Det er omtalt S. 8, at Kendskab til Ligevægtstrykket for Processen $\text{Svovl}_m \rightleftharpoons \text{Svovl}_r$ tillader Beregningen af det maximale Arbejde ved denne Proces under bestemte Forudsætninger. Da Ligevægtstrykket ved Svovlets Omdannelse stiger med Temperaturen, finder denne Methode Anvendelse over Omdannelsestemperaturen $95^\circ,4$.

REICHER¹⁾ har som omtalt, først undersøgt denne Afhængighed, dog kun i et forholdsvis lille Interval. Han fandt ved Trykkene 4 og 15,8 Atm. Omdannelses-temperaturen $95^\circ,6$ og $96^\circ,2$ og altsaa:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{15,8 - 4}{96,2 - 95,6} = 19 \text{ Atm.} = 20 \frac{\text{Kilo}}{\text{cm}^2},$$

og

$$\frac{dT}{dp} = 0^\circ,05.$$

Tillige beregner REICHER $\frac{dT}{dp}$ ved Hjælp af Formlen:

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \cdot \frac{T(\sigma - \tau)}{424 \cdot r},$$

¹⁾ Zeitschrift f. Kristallographie 8, 593 (1884).

hvor $\sigma - \tau = 0,0000126$ er Forskellen i specifik Volumen for de to Modifikationer (udtr. i Kubikmeter) og r Omdannelsesvarmen, for hvilken Værdien 2,52 kal. ind-sættes. Herved findes:

$$\frac{dT}{dp} = 0,045^\circ.$$

Vi har imidlertid set, at Omdannelsesvarmen ved Omdannelsestemperaturen er betydelig større; endvidere er de for $(\sigma - \tau)$ og $\frac{dp}{dT}$ benyttede Værdier ifølge TAMMANS Maalinger begge for smaa¹⁾, saa Overensstemmelsen vel nærmest maa betragtes som tilfældig.

TAMMANS²⁾ Bestemmelser strækker sig over langt større Intervaller, idet han ved Anvendelsen af meget store Tryk opnaar en Forskydning af Omdannelsestemperaturen til 150°. De sammenhørende Omdannelsestemperaturer og -tryk ere følgende:

Tabel 12.

t	p	p'
100	123	123
110	391	393
120	638	636
130	873	879
140	1108	1115
150	1350	1342

p er de direkte iagttagne Omdannelsestryk, p' er beregnet af den paraboliske Interpolationsformel

$$p' = 26,87 (t - 95,4) - 0,042 (t - 95,4)^2,$$

der altsaa med stor Nøjagtighed slutter sig til Forsøgene. Beregner vi $\frac{dp}{dT}$ af denne Formel, findes ved 95°,4:

$$\frac{dp}{dT} = 26,87 \frac{\text{Kilo}}{\text{cm}^2},$$

altsaa en betydelig større Værdi end den af REICHER fundne.

Beregner man ved Hjælp af TAMMANS Forsøg det maximale Arbejde efter Formel (2), maa Talfaktoren ændres, da TAMMANS Værdier for p er udtrykt i $\frac{\text{Kilo}}{\text{cm}^2}$. Man finder:

$$A = p \cdot v \cdot \frac{1}{42,6} \text{ kal.} \quad (15)$$

¹⁾ TAMMAN synes ikke at have været opmærksom herpaa. I ethvert Fald henviser han til Overensstemmelsen mellem Reichers Værdi for r : 2,52 og den af ham selv beregnede 2,68. Denne sidste Værdi beror imidlertid paa en Regnefejl (se S 15).

²⁾ Kristallisieren und Schmelzen 269.

Jv , som er Forskellen imellem de specifikke Volumina: $v_r - v_m$, fandtes af TAMMAN uafhængig af Temperaturen: $-0,01395$. Ved Indsætning af denne Værdi finder man da under A'' i følgende Tabel de af Formel (15) beregnede Værdier for A sammenstillet med A' beregnet af Formel (11).

Tabel 13.

t	A'	A''
95,4	0	0
100	$-0,0405$	$-0,0403$
110	$0,1305$	$0,1288$
120	$0,2221$	$0,2082$
130	$0,3157$	$0,2880$
140	$0,4110$	$0,3651$
150	$0,5086$	$0,4395$

Det fremgaar af denne Tabel, at Formel (15) ved større Tryk ikke længere kan benyttes til Beregning af A , at Kompressionsarbejdet altsaa her ikke er forsvindende. Man er altsaa henvist til Benyttelse af den fuldstændige Formel (se S. 8), der tillige indeholder det paa Grund af den forskellige Kompressibilitet fornødne Korrektionsled. Da Talværdierne for de heri indgaaende Størrelser ikke er kendt for Svovlmodifikationerne, maa en Bedømmelse af Formel (11) efter disse Forsøg foreløbig udestaa. Man kan derimod med Sikkerhed fastslaa, at Arbejdstilvæksten maa aftage med Temperaturen, at med andre Ord: $\frac{d^2A}{dT^2}$ maa være negativ. Ifølge Formel (9) er jo nemlig

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{c_2 - c_1}{T^2} = \frac{c_r - c_m}{T^2} < 0$$

(vi betragte jo stadig Overgangen fra monoklint til rhombisk Svovl). Af TAMMANS Interpolationsformel følger endvidere:

$$\frac{d^2p}{dT^2} = -0,084,$$

og deraf

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{d^2p}{dT^2} \cdot \frac{Jv}{42,6} = -\frac{0,084}{42,6} \cdot Jv,$$

under Forudsætning af Gyldigheden af Formel (15). Da nu $Jv = -0,1395$, bliver

$$\frac{d^2A}{dT^2} > 0.$$

Gyldigheden af Formel (15) er altsaa ikke forenelig med den Kendsgerning, at $c_m > c_r$, uanset Differensens Talværdi eller Gyldigheden af Formel (11).

6. Amorft Svovl.

Der foretoges nogle faa Forsøg med amorft, i Svovlkulstof uopløseligt Svovl for muligvis at bringe Klarhed over dettes ejendommelige Forhold. Skønt ubestændigere end rhombisk Svovl, udmærker denne Modifikation sig dog ved sin tilsyneladende langt ringere Oploselighed, hvilket man har søgt at forklare dels ved at antage, at Oploselighedshastigheden, ikke Oploseligheden selv er meget ringe, dels ved Antagelsen af „kemisk Isomeri“ mellem de to Modifikationer¹⁾.

Det amorfe Svovl fremstilledes ved Extraktion med Svovlkulstof (i SOXLETHS Apparat) dels af plastisk Svovl, dels af et Præparat, som erholdtes ved Smeltning ved lav Temperatur og derpaa hurtig Afkøling af rent rhombisk Svovl. Det viste sig, at hver Extraktion medførte et Vægttab, der sluttelig blev konstant. Man maa derfor tilskrive det amorfe Svovl en vis ringe Oploselighed i Svovlkulstof²⁾. Forsøgenes Forløb fremgaar af følgende Tabel.

Tabel 14.

	I	II	III
Am. Sv. før Extr.	8,026	0,2472	0,0577
Vægttab ved 1. Extr.	0,8743	0,0408	0,0099
„ 2. „	0,3119	0,0128	0,0040
„ 3. „	0,0891	0,0100	0,0008
„ 4. „	0,0474	0,0063	0,0007
„ 5. „	0,0352	0,0030	0,0006
„ 6. „	0,0428	0,0028	0,0005
„ 7. „	0,0430	0,0020	0,0007
„ 8. „	0,0350	0,0035	0,0007
„ 9. „	0,0416	0,0030	
„ 10. „		0,0024	
Md...	0,0393	0,0028	0,0007

Hver Extraktion varede en Time. Før Svovlet bragtes i Extraktionsapparatet, var det et Par Timer digereret med den 6-dobbelte Vægt Svovlkulstof. Man ser, at Vægttabene ved II og III (af monoklint Svovl) er proportionale med Stofmængden. I (af plastisk Svovl) kan ikke sammenlignes hermed, da der anvendtes forskellige Extraktionsapparater til store og smaa Stofmængder. Ved alle Forsøg blev Vægttabet tilsidst konstant, af en til det amorfe Svovls Egenopløselighed svarende Størrelse.

For at afgøre om Oploseligheden tiltager med Tiden, roteredes (i det S. 23 beskrevne Apparat) 1 gr. amorft Svovl med 70 cem. Svovlkulstof i 6 Dage, 5 Timer

¹⁾ Se SCHAUM. Lieb. Ann. 308, 18 (1899).

²⁾ KÜSTER. Zeitschrift f. anorgan. Chemie 18, 355 (1898).

daglig ved $18^{\circ},0$. Efter hver Rotation bestemtes Svovlmængden i 10 ccm. Opløsning med følgende Resultat:

Tabel 15.

Efter 1 Dag	0,0006 gr.
„ 2 Dage	0,0007 „
„ 3 „	0,0010 „
„ 4 „	0,0008 „
„ 5 „	0,0006 „
„ 5 „	0,0008 „

En Tiltagen i Svovlkoncentrationen kan ikke konstateres af disse Tal, saaledes som man maatte vente, hvis den tilsyneladende Uopløselighed skyldtes en ringe Oplosningshastighed. Det vil folgelig ligge nærmest at antage, at Allotropien mellem amorft, „uopløseligt“ Svovl og de andre, opløselige Svovlformer beror paa kemisk Isomeri, og altsaa ikke er indskrænket til den „faste“ Tilstandsform alene. Man tor saaledes ikke anse en Oplosning af rhombisk Svovl og en Oplosning af amorft Svovl for identiske.

Lidenheden af de i Tabel 15 anførte Opløseligheder gør naturligvis disse Slutninger til en vis Grad usikre. Da man vel overhovedet næppe vinder fuldstændig Klarhed i dette Spørgsmaal, saalænge man ikke kan betjene sig af et Oplosningsmiddel, der formaar at opløse amorft Svovl i større Mængde, end de hidtil anvendte, undersøgtes en Række Oplosningsmidler i saa Henseende. Resultatet angives i Tabel 16, hvor Opløseligheden er den i 10 ccm. Oplosning værende Svovlmængde i Gram.

Tabel 16.

Oplosningsmiddel	Opløselighed	Oplosningsmiddel	Opløselighed
Benzol	0,0006	Petroleumsæther .	0,0008
Toluol	0,0008	Glycerin	< 0,001
Kloroform	0,0003	Fenol	
Tetraklorkulstof . . .	0,0004	Anilin	
Æthylbromid	0,0005	Nitrobenzol	
Æthylenbromid . . .	0,0009	Paraldehyd	
Æthylæther	0,0010	Salicylaldehyd . . .	
Æthylalkohol	0,0045	Benzylchlorid	—
Methylalkohol	0,0027	Propionitril	
Allylalkohol	0,0045		

For alle de undersøgte Oplosningsmidler kunde saaledes kun en meget ringe Opløselighed paavises. Kun i Æthyl-, Methyl- og Allylalkohol var Opløseligheden saa stor, at den kunde bestemmes med nogenlunde Nojagtighed. For at bestemme,

om Molekylet i disse Oplosningsmidler er det samme som det sædvanlige Svovl-molekyle, foretoges nu for hver af disse Oploselighedsbestemmelser med rhombisk, amorft og rhombisk + amorft Svovl. Det viste sig da, at Koncentrationen i alle Tilfælde blev den samme, hvorefter man kan slutte, at den Oploselighed, som bestemmes for det amorfte i de tre Oplosningsmidler ikke er nogen Egenoploselighed, men hidrører fra det amorfes Omdannelse til rhombisk Svovl, hvilken Omdannelse befordres af Alkoholen.

Det synes altsaa haabløst at søge ved Oploselighedsbestemmelser at fastsætte det maximale Arbejde ved det amorfte Svovls Omdannelse. Den meget ringe Hastighed, hvormed denne Omdannelse finder Sted, staar ogsaa den direkte Bestemmelse i Vejen, selv om muligvis et Ligevægtstryk kunde realiseres. Da Omdannelsestemperaturen heller ikke er bekendt, maa vel Spørgsmaalet indtil videre lades aabent.

Sammenstilling af Resultaterne.

1. Der opstilledes Formler til Beregning af det maximale Arbejde ved allotrope Omdannelser og Smeltningprocesser under Forudsætning af, at enten Varmetøningen ved Processen eller Varmefyldernes Differens varierer lineært med Temperaturen.

2. Omdannelsesvarmen af det monokline Svovl bestemtes ved Hjælp af Iskalorimeteret til 2,40 kal. pr. Gram.

3. Svovlets Molekyle i Oplosninger af Benzol og Kloroform bestemtes som Forholdet mellem den molekulære Oplosningsvarme, der beregnedes af Oploselighedens Temperaturkoefficient og Oplosningsvarmen for eet Gram, hvilken bestemtes kalorimetrisk. Der fandtes henholdsvis 8,16 og 7,71 Atomer Svovl i Molekylet.

4. Forholdet mellem Oploseligheden af monoklint og rhombisk Svovl bestemtes i et særligt dertil konstrueret Apparat. Ved Hjælp af Oploselighedsforholdet beregnedes det maximale Arbejde ved 0—25° i Overensstemmelse med de Værdier, som beregnedes af den opstillede Formel.

5. Til Bestemmelse af det maximale Arbejde ved Svovlets Omdannelse lader en Beregning ved Hjælp af Omdannelsestrykket sig kun gennemføre faa Grader over Omdannelsestemperaturen.

6. Amorft Svovl gaar kun sporvis i Oplosning i de fleste undersøgte Oplosningsmidler. Allotropien beror rimeligvis paa kemisk Isomeri.

Den experimentelle Del af nærværende Arbejde er udført paa Universitetets kemiske Laboratorium, hvis Bestyrer, Hr. Prof. Dr. phil. E. PETERSEN, jeg herved beder modtage min Tak for den Imodekommenhed, hvormed alt for Arbejdet fornodent er stillet til min Raadighed.

København, 10. Marts 1904.

N. Y. ACADEMY
OF SCIENCES

ÜBER DIE BESTIMMUNG
DER PHOSPHORSÄURE

ALS
MAGNESIUMAMMONIUMPHOSPHAT
UND ALS
AMMONIUMPHOSPHOMOLYBDAT

VON
GUNNER JØRGENSEN

CAND. PHARM.

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. II. 4



KØBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1905

I.

Einleitung.

Es gibt sicherlich keine quantitative Bestimmung, welche öfters Gegenstand der Behandlung der Analytiker gewesen ist als die der Phosphorsäure. Die Ursache ist teils die, dass keine der jetzigen Methoden so sichere Resultate gibt, dass man sich hat einigen können, eine bestimmte Methode als in allen Fällen völlig zuverlässig zu betrachten, teils, dass sich so viele Analytiker täglich mit diesen Bestimmungen beschäftigen, weil ihre Anwendung in den Handelslaboratorien so allgemein ist, und wegen der grossen Bedeutung, sowohl der Exaktheit als der Geschwindigkeit und Handbarkeit, haben sich viele Chemiker bemüht, Änderungen und Verbesserungen in diesen Richtungen anzugeben, um die Genauigkeit zu steigern oder die Arbeit zu beschleunigen und zu vermindern.

Das Resultat erscheint teils in einer ausserordentlich grossen Menge verschiedener Methoden, teils in sehr vielen Abänderungen der am häufigsten verwendeten Methoden, von welchen

Die Magnesiummethode,
Die Molybdän-Magnesiummethode,
Die Molybdänmethode und
Die Zitratmethode

gegenwärtig so gut wie ausschliesslich benutzt werden, und auch nur diese habe ich durchgearbeitet.

Da ich es aber nicht für ausgeschlossen halte, dass vielleicht einzelne der anderen Methoden mehr Aufmerksamkeit verdienen, als ihnen zu Teil geworden ist, will ich es nicht unterlassen, hier eine objektive Besprechung dieser Methoden zu geben. Hierzu scheint mir um so mehr Veranlassung zu sein, als die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure nicht allein wissenschaftliche Bedeutung hat, sondern mit diesen Analysen zugleich wesentliche ökonomische Interessen verknüpft sind; es gilt daher, die genaueste, geschickteste und billigste Methode ausfindig zu machen.

Es wäre sicherlich am besten, die Frage in der Weise zu lösen, dass eine oder ganz einzelne internationale Methoden für die Analysen der Handelsprodukte angenommen würden; aber keine der jetzt üblichen Modifikationen der allgemein

verwendeten Methoden scheint mir so einwandfrei, dass sie das Vertrauen verdiente, das mehreren von ihnen oft geschenkt wird; über die anderen Methoden kann ich kein durch Zahlen begründetes Urteil fällen, weil ich sie nicht durchgeprüft habe.

Weil mir nur ein beschränkter Teil der Litteratur zur Verfügung gestanden hat, können die historischen Übersichten nicht Vollständigkeit beanspruchen, sie geben jedoch einen genügenden Einblick in die mannigfaltigen Variationen der Methoden der Phosphorsäurebestimmung.

II.

Übersicht über andere Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure.

A. Die Phosphorsäure wird in eine konstant zusammengesetzte Verbindung übergeführt.

1. Durch Gewichtsanalyse.

a. Als Uranylpyrophosphat, $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

W. KNOR¹⁾ hat vorgeschlagen, die Phosphorsäure aus kochender, essigsaurer Lösung mittels Uranylacetats zu fällen und den Niederschlag nach Auswaschen und Glühen als Uranylpyrophosphat zu wägen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen fällt sich zugleich etwas davon.

C. SCHUMANN²⁾ hat auch die Methode geprüft, und er gibt an, dass der sehr schleimige Niederschlag sich schwierig auswaschen lässt. R. FRESENIUS hat deswegen zum Auswaschen eine Lösung von Ammoniumnitrat empfohlen, und er teilt³⁾ eine Analyse mit, die statt 1·000 (als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 0·996 gab. R. FRESENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK⁴⁾ finden, dass die Methode gute Resultate gibt, wenn nicht Ferri- oder Aluminiumsalze vorhanden sind, während F. JEAN⁵⁾ das Mitansfällen dieser Verbindungen durch Zusatz von Zitronensäure verhindert.

b. Als Silberphosphat, Ag_3PO_4 .

Nach TH. SCHLÖSING⁶⁾ werden die mit Kieselsäure gemischten Phosphate in Kohlenoxyd geglüht, und die Phosphorsäure entweder durch den Gewichtsverlust oder durch Überdestillierung des Phosphors in eine Silbernitratlösung bestimmt. Um Silberphosphat zu gewinnen, wird das Destillat mit Salpetersäure versetzt, zu

Trocknis verdampft und erhitzt, bis sich der Überschuss an Säure verflüchtigt hat. Nach Ausziehen mit Wasser bleibt das Silberphosphat übrig. Später hat SCHLÖSING⁷⁾ bei Analysen von Phosphoreisen die Methode dahin geändert, dass das Phosphoreisen in Chlor geglüht, das verflüchtigte Phosphorchlorid mit Salpetersäure abgedampft und die Phosphorsäure als Silberphosphat bestimmt wird. Durch Zusatz von Kaliumchlorid wird das Verdampfen des Eisenchlorids verhindert. Schliesslich ist die Methode von SCHLÖSING⁸⁾ zum Gebrauch bei Phosphaten ausgearbeitet worden, welche durch Glühen mit Ferrosilikat und Kohlen in einem kohlengefüllten Tiegel reduziert werden, wonach das gebildete Phosphoreisen wie oben weiter behandelt wird.

c. Als Wismutphosphat, BiPO_4 .

Die Methode von G. CHANCEL⁹⁾: Fällung mittels Wismutnitrats einer nur schwach salpetersauren Lösung der Phosphorsäure, die weder Sulfate noch Chloride enthalten darf, wird von O. BÄBER, R. FRESENIUS, KRAUT und A. GIRARD¹⁰⁾ als unzuverlässig bezeichnet.

d. Als Bleiphosphat, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Durch Fällung einer stark essigsäuren Phosphorsäurelösung mittels Bleiazetats und Wägung des ausgeschiedenen Bleiphosphats hat I. K. FISCHER¹¹⁾ in Vorschlag gebracht Phosphorsäurebestimmungen auszuführen.

e. Als Kalziumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Nach H. TZSCHUCKE¹²⁾ wird durch Fällung mittels Ammoniaks einer salzsauren Lösung von Kalziumphosphat, die einen nicht zu grossen Überschuss von Kalziumsalzen enthalten darf, das normale Kalziumphosphat ausgeschieden, welches sogleich abfiltriert und weiter behandelt wird.

2. Durch Massanalyse.

a. Titration mittels Urans.

Im Allgemeinen wird die siedende, essigsäure Lösung der Phosphorsäure, die nur kleine Mengen von Eisen- und Aluminiumverbindungen enthalten darf, mit Urannitrat- oder Uranazetatlösung versetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit eben Ferrocyankalium fällt. So verfahren LECONTE¹³⁾, PINCUS¹⁴⁾, BÖDEKER¹⁵⁾, F. STOHMANN¹⁶⁾, KUBEL¹⁷⁾, C. SCHUMANN²⁾, O. ABESSER, W. JANI, M. MÄRCKER¹⁸⁾, A. PAVEC¹⁹⁾, und auch nach den Beschlüssen der Halleversammlung^{18/12 1881}²⁰⁾ kann die Methode bei Superphosphaten Verwendung finden, die bis 1% Phosphorsäure als Ferri- oder Aluminiumphosphat enthalten, diese Verbindungen sind aber zuerst abzufiltrieren und zu wägen. P. GRÄSER²¹⁾ führt an, dass beim Zusatz von Zitronensäure auch eisen- und aluminiumhaltige Phosphorite sich titrieren lassen, dieses wird aber von K. BIRNBAUM und C. CHOJNACKI²²⁾ und von R. FRESENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK^{4a)} geleugnet. C. MOHR²³⁾ versetzt die Lösung mit Ferrocyankalium

und titriert ohne Rücksicht auf das gebildete Berlinerblau. M. A. v. REIS²⁴⁾ konnte indessen bei diesem Verfahren keine befriedigende Resultate erreichen, weil das ausgefällte Berlinerblau die Beobachtung des Farbübergangs sehr erschwerte. K. BIRNBAUM und C. CHOJNACKI²²⁾ haben vergebens versucht, in eisenhaltigem Kalziumphosphat die Phosphorsäure mittels Weinsäure und Ammoniaks und den Überrest der Phosphorsäure mittels Magnesiumlösung zu fällen, um danach die Phosphorsäure im Niederschlag zu titrieren. H. RHEINECK²⁵⁾ und C. GILBERT²⁶⁾ halten es für besser, mit einem kleinen Überschuss an Uranlösung zu versetzen und zurückzutitrieren, bis die Eisenreaktion ausbleibt. R. FRESSENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK^{4b)} titrieren umgekehrt; sie setzen die Phosphorsäurelösung zur siedenden Uranlösung, weil durch Erhitzen einer essigsauren Lösung von Kalziumphosphat etwas von diesem gefällt werden kann. Dieser Änderung können C. SCHUMANN²⁾, O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER¹⁸⁾, A. PAVEC¹⁹⁾ und G. BRÜGELMANN²⁷⁾ nicht beistimmen, sondern sie erwärmen, wie auch C. GILBERT²⁶⁾, erst nach Zusatz des grössten Teils der Uranlösung.

Die Uranlösung wurde früher auf ein Alkaliphosphat gestellt, um aber beim Einstellen und beim Titrieren die möglichst gleichartigen Bedingungen zu haben, verwenden O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18a)}, A. PAVEC¹⁹⁾ und C. GILBERT²⁶⁾ entweder reines Kalziumphosphat oder ein eisenfreies Superphosphat, dessen Gehalt an Phosphorsäure durch die gewöhnliche Molybdän-Magnesiummethode ermittelt ist.

Weiter hat CH. MALOT²⁸⁾ als Indikator statt Ferrocyankaliums eine Kochenillelösung vorgeschlagen, welche mit einem Überschuss an Uran eine grünblaue Farbe gibt. Er und M. A. v. REIS²⁴⁾, der auch diese Änderung empfohlen hat, titrieren aber den zitratgefällten Magnesiumniederschlag, während C. NEUBAUER und I. VOGEL²⁹⁾ die Phosphorsäure im Harn direkt nach dieser Methode titrieren.

Ein nicht unwesentlicher Fehler klebt nach K. BROOCKMANN³⁰⁾ und A. E. HASWELL³¹⁾ an dieser Methode, weil der Verbrauch an Uran nicht mit der Menge der Phosphorsäure proportional ist. Sie haben deswegen Korrektionstabellen ausgearbeitet.

Noch soll erwähnt werden, dass von der Versammlung der Chemiker an deutschen Düngfabriken und der Handelschemiker zu Hannover^{24/11 1889³²⁾} beschlossen wurde, die massanalytische Bestimmung der Phosphorsäure als nicht mehr zeitgemäss und deshalb als unzulässig zu erachten, dass jedoch die Urantitration vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten³³⁾ zu Betriebsanalysen erlaubt wird, da sie „obgleich veraltet bei sorgfältiger Ausführung namentlich bei eisen- und tonarmen Superphosphaten schnelle und sichere Resultate ergibt.“

b. Azidimetrische und alkalimetrische Methoden.

Liegt freie Phosphorsäure oder ein Salz von bekannter Zusammensetzung vor, kann die Phosphorsäuremenge mittels Alkalis oder Säure massanalytisch bestimmt werden; weil aber die Indikatoren nicht so deutliche Übergangsfarben aufweisen wie

bei den stärkeren Säuren, ist es am besten, recht konzentrierte Lösungen sowohl der Phosphorsäure als der volumetrischen Lösungen zu verwenden.

Die vorgeschlagenen Methoden lassen sich am einfachsten in zwei Gruppen teilen.

a. Die Lösung hält sich klar.

Die Phosphorsäure erweist wie bekannt gegenüber verschiedenen Indikatoren eine ungleiche Basizität, indem sie gegenüber

Methylorange . . . R. B. THOMSON³⁴⁾, I. BONGARTZ³⁵⁾, I. CAVALIER³⁶⁾

Karminsäure, Kochenille O. SCHLICKUM³⁷⁾

Orange III A. JOLY³⁸⁾

Kongorot C. SCHWARZ³⁹⁾

wie eine einbasische Säure reagiert; gegenüber

Phenolphthaleïn . . R. B. THOMSON³⁴⁾, E. GEISSLER⁴⁰⁾, I. CAVALIER³⁶⁾

dagegen wie eine zweibasische.

Das Verständnis dieses verschiedenen Verhaltens ist wohl nur auf Basis der Ionentheori möglich; ich will nur auf die leichtfassliche Entwicklung W. OSTWALD's⁴¹⁾ verweisen.

Liegt freie Phosphorsäure oder ein Alkalisalz derselben vor, versetzt R. B. THOMSON³⁴⁾ mit Methylorange und Alkali oder Säure, bis eben eine schwache Rötung eintritt, sodann fügt er Phenolphthaleïn zu und titriert mit n. Alkalilauge.

Unter der Voraussetzung, dass Superphosphate nur Monokalziumphosphat enthalten, fällt A. MOLLEND⁴²⁾ mit Natriumoxalat und titriert das Filtrat, am besten mit 0.5 n. Natronlauge und Phenolphthaleïn. Enthält ein Superphosphat freie Säure, wird zuerst mit so viel Natriumkarbonat versetzt, wie die Flüssigkeit eben vertragen kann, ohne getrübt zu werden. R. B. THOMSON³⁴⁾ hat bei Benutzung der von MOLLEND vorgeschlagenen Natriumoxalatfällung seine eben erwähnte Methode auf Superphosphate zu verwenden versucht, findet aber, dass die Methode nur unter geeigneten Bedingungen einen der Wahrheit annähernd entsprechenden Wert liefert.

S. LITTMANN⁴³⁾ ermittelt die Phosphorsäuremenge in Superphosphaten durch Zusatz von Methylorange und Natron bis zu deutlicher Gelbfärbung, und nach Versetzen mit Natriumzitrat und Phenolphthaleïn wird mit 0.1 n. Natron titriert.

β. Die Phosphorsäure wird als eine unlösliche Verbindung gefällt.

I. Als Magnesiumammoniumphosphat.

O. SCHLICKUM³⁷⁾ versetzt die saure Lösung mit Kochenilletinktur und fügt n. Alkali hinzu, bis Farbenwechsel eintritt, dann wird Magnesiumsulfatlösung und Lackmus zugesetzt und danach n. Ammoniak, bis sich die Flüssigkeit dauernd bläulich färbt. Bei Anwesenheit von Kalziumsalzen fällt man zuerst mit Natriumsulfatlösung.

R. SEGALLE hat zur Bestimmung der freien Phosphorsäure die Methode J. LANGERS, die von C. GLÜCKSMANN ausgearbeitet ist, empfohlen⁴⁴⁾. Die Phosphor-

säurelösung wird mit doppelt so viel Ammoniaklösung von bekanntem Titer versetzt als die zur Blaufärbung von Lackmus notwendige Menge, nunmehr ein Überschuss an Magnesiumsulfat hinzugefügt, und in einem aliquoten Teil des Filtrats wird der Überschuss an Ammoniak mit n. Säure ermittelt. Die direkte Titration der Phosphorsäure mittels Methylorange oder Phenolphthaleins widerspricht er.

II. Als Baryumphosphat.

R. MALY⁴⁵⁾ versetzt die Phosphorsäurelösung mit 0.5 oder 0.25 n. Natron, Rosolsäure und Chlorbaryum, wodurch Tribaryumphosphat niederfällt, und die warme Flüssigkeit wird ohne Filtration mit Säure zurücktitriert. Man muss, was sich von selbst ergibt, wissen, ob freie Phosphorsäure, ein primäres oder ein sekundäres Salz vorliegt. R. SEGALLE⁴⁴⁾ kritisiert auch diese Methode, während R. FRESSENIUS^{3a)} sie als recht befriedigend bezeichnet.

I. CAVALIER³⁶⁾ hat die Verhältnisse bei der Titrierung der Phosphorsäure mittels Barytlösung untersucht und findet, dass, wenn man Sorge trägt, dass sich kein Niederschlag bildet, Methylorange denselben Übergang gibt, wie bei der Titrierung mit Alkalien. Erhitzt man nun diese Lösung zum Sieden, scheidet sich das kristallinische BaHPO_4 aus, und nach Zufügen von Phenolphthalein lässt sich die Titration zu Ende führen. Wenn nur beim Eintritt der Rotfärbung der Niederschlag kristallinisch ist, wird immer ein Ba pro Mol H_3PO_4 verbraucht.

III. Als Trikalziumphosphat.

C. CLEMM-LENNIG⁴⁶⁾ titriert die heisse, wässrige Superphosphatlösung, nach Zusatz von Chlorkalzium, mittels Natrons, bis Lackmuspapier nicht gerötet wird. G. JONES⁴⁶⁾ behandelt anfangs mit Bleioxyd, um freie Schwefelsäure zu entfernen, das Filtrat wird danach mit Chlorkalzium versetzt, mit Überschuss an n. Ammoniak gefällt, wieder mit n. Säure schwach angesäuert und mit Ammoniak bei Verwepung von Lackmus zurücktitriert. G. KERNER⁴⁶⁾ findet, dass Kurkuma einen anderen Übergangspunkt als Lackmus zeigt, und hält die Methode für unrichtig, wenn auch die Titration eigentümlicherweise annähernd mit der Gewichtsanalyse stimmt. C. CLEMM⁴⁶⁾ hat auf Ersuchen von R. FRESSENIUS die Methode von G. JONES geprüft, wobei es sich ergab, dass die alkalimetrische Methode der Superphosphatbestimmung durchaus falsche Resultate liefert.

Nach A. EMMERLING⁴⁷⁾ titriert man einen Teil der Superphosphatlösung mittels Methylorange, und einen anderen, mit Chlorkalzium versetzten Teil lässt man in eine mit Phenolphthalein gefärbte 0.141 n. Natronlauge einfließen, bis eben die Rötung verschwunden ist. Der Gehalt an Phosphorsäure lässt sich aus der Differenz dieser beiden Titrationen berechnen.

C. GLASER⁴⁸⁾ verfährt ungefähr wie EMMERLING, nur verwendet er 0.1 n. Lösungen, und titriert dieselbe Portion der Superphosphatlösung zuerst Methylorange gegenüber und dann, nach Zusatz von Chlorkalzium, mittels Phenolphthaleins.

W. KALMANN und K. MEISELS⁴⁹⁾ benutzen dasselbe Titrationsverfahren wie GLASER; sie arbeiten aber mit 0·5 n. Lösungen und ohne Chlorkalzium zu verwenden. Zugleich wird ein anderer Teil der Superphosphatlösung, nach Versetzen mit einem Überschuss an Natron, filtriert, und ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit Phenolphthalein versetzt und mit Säure neutralisiert, sodann wird Methylorange hinzugegeben und mit Säure zurücktitriert. Aus dem Mittel dieser beiden Titrationsen lässt sich die Phosphorsäuremenge berechnen.

Noch soll erwähnt werden, dass H. RHEINECK⁵⁰⁾ die beginnende Bildung des sekundären Kalziumsalzes als Übergangspunkt benutzt, indem er das Kalziumphosphat in titrierter Säure löst und mit Alkali bis zur Trübung versetzt. Er sagt aber, dass die Methode sich bei Superphosphaten nicht verwenden lässt.

c. Jodometrische Methode.

Eine solche hat A. CHRISTENSEN⁵¹⁾ in Vorschlag gebracht, die er sowohl freier Phosphorsäure und Silberphosphat als Magnesiumammoniumphosphat gegenüber empfohlen hat. Ich werde später Gelegenheit finden, auf diese Methode zurückzukommen (IV, B, 3, c).

d. Titration mittels Alauns (als AlPO_4 gefällt).

E. FLEISCHER⁵²⁾ titriert essigsäure Lösungen der Phosphate mittels einer 0·1 n. Alaunlösung, bis einige Tropfen des Filtrats nicht mehr gefällt werden.

e. Titration mittels Eisenalauns (als FePO_4 gefällt).

Nach M. SPICA⁵³⁾ werden die Phosphate mit Schwefelsäure erhitzt, bis diese fast ganz verjagt ist. Durch Ausziehen mit Alkohol wird die Phosphorsäure gelöst, und nach Verdampfen des Alkohols wird unter Zusatz von Phenolphthalein mit Natron neutralisiert, und dann ein aliquoter Teil mit einer titrierten Lösung von Kaliumferrisulfat versetzt, bis sich mit Salizylsäure Violettfärbung zeigt. C. ARNOLD und K. WEDEMAYER⁵⁴⁾ haben diese Methode geprüft, und sie halten es für besser, die Titration in warmer Lösung auszuführen; ihrer Meinung nach ist die Methode jedoch nicht empfehlenswert.

Noch müssen hier zwei Restmethoden Erwähnung finden:

f. Fällung als Silberphosphat (Ag_3PO_4)

mittels einer 0·1 n. Silbernitratlösung und Ermittlung des Überschusses an Silber ist von E. PERROT⁵⁵⁾, KRATSCHMER und SZTANKOVÁNSZKY⁵⁶⁾ und A. F. HOLLEMAN⁵⁷⁾ empfohlen worden. Die Flüssigkeit darf nur sehr schwach sauer, am besten essigsauer sein, und die VOLHARD'sche Rhodantitrierung wird am häufigsten verwendet.

g. Fällung als Bleiphosphat ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)

mittels einer titrierten Bleinitratlösung und Zurücktitration des Bleiüberschusses mit Kaliumchromat bei Verwendung von Silbernitrat als Indikator (Tüpfelmethode) ist von H. SCHWARZ⁵⁸⁾ in Vorschlag gebracht und von F. MOHR⁵⁹⁾ empfohlen worden. Die Flüssigkeit darf nur ganz schwach sauer und der Überschuss an Blei nicht zu gross sein.

3. Durch Ermittlung eines der anderen Stoffe der Verbindung.

a. Statt den Uranylniederschlag zu glühen und wägen, wird derselbe nach BÉLOUHOUK⁶⁰⁾ und O. S. PULMAN⁶¹⁾ in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und ein Teil der Lösung wird mittels Zinks in Uranosulfat reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert.

b. J. CLARK⁶²⁾ fällt die schwach essigsäure Lösung mit Silbernitrat, neutralisiert fast vollständig, löst den ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure und titriert das Silber nach VOLHARD's Methode. E. RIEGLER⁶³⁾ löst auch das ausgewaschene Silberphosphat in verdünnter Salpetersäure auf, fällt es aber danach mit Chlornatrium und bringt das Chlorsilber in einem KNOP-WAGNER'schen Azotometer mit Hydrazinsulfat und Natron zusammen. Aus dem Volum des entwickelten Stickstoffs wird die Menge der Phosphorsäure berechnet.

c. LINDEMANN und MOTTEU⁶⁴⁾ fällen als Manganoammoniumphosphat, lösen den Niederschlag nach Auswaschen in Salzsäure auf, oxydieren mittels Wasserstoffperoxyds in Mn_6O_{11} , versetzen mit Jodkalium und titrieren das freigemachte Jod. Die Löslichkeit des Niederschlags ist so gross, dass nicht weniger als 0.004 g. Phosphorsäure hinzuzulegen ist.

B. Die Phosphorsäure wird als Differenz bestimmt.

a. Wenn Phosphorsäurelösungen, die ausserdem nur Salpetersäure enthalten, vorliegen, kann die von H. ROSE⁶⁵⁾ empfohlene Methode, Abdampfung mit gewogenem Bleioxyd, benutzt werden; dieser Fall ist aber sehr selten.

b. C. E. MUNROE⁶⁶⁾ versetzt Alkaliphosphatlösungen mit einer Lösung von Aluminiumsulfat, deren Gehalt an Aluminium bekannt ist, und danach werden Quecksilberchlorid und Natron bis zur Fällung von etwas Quecksilberoxyd hinzugefügt. Der Niederschlag enthält nach Auswaschen und Glühen nur Phosphorsäure und eine bekannte Menge von Aluminiumoxyd.

c. MUNROE⁶⁶⁾ hat auch die ROSE'sche Quecksilbermethode (C, 1, c, Seite 12) modifiziert, indem er die heisse, salpetersäure Phosphorsäurelösung mit Merkuro- und Merkurinitrat versetzt und Natron hinzugibt, bis Quecksilberoxyd niederfällt. Der Niederschlag wird nach Auswaschen mit gewogenem Kupferoxyd gemischt und erhitzt und die Gewichtsvermehrung als Phosphorsäureanhydrid berechnet. Bei Anwesenheit von Ferrisalzen ist die Methode nicht verwendbar, Aluminiumverbindungen schaden nichts.

d. Eine früher oft angewandte Methode ist die Phosphorsäurefällung als Ferriphosphat; weil aber der Niederschlag nicht von konstanter Zusammensetzung ist (F. MOHR⁶⁷⁾), muss man die Eisenmenge kennen. Nach BERTHIER^{65a)} löst man eine gewogene Eisenmenge als Ferrisalz auf, mischt die Lösung mit der Phosphorsäurelösung und fällt Phosphorsäure und Ferrihydroxyd mit Ammoniak. H. ROSE^{65a)} empfiehlt die v. KOBELL'sche Modifikation, statt Ammoniaks Baryumkarbonat zu ver-

wenden, weil sonst beim Auswaschen ein wenig des Niederschlags durch das Filter gehen kann. Man hat jedoch im gewogenen Niederschlag eine Baryumbestimmung auszuführen, und die Flüssigkeit darf keine Sulfate enthalten.

F. SCHULZE hat früher Eisen und Phosphorsäure durch Kochen der essigsauren Lösung gefällt, schlägt aber später⁶⁸⁾ vor, Ammoniumformiat zu verwenden, wodurch der Niederschlag sich leichter filtrieren und auswaschen lässt.

Ist sowohl Eisen als Phosphorsäure in dem zu untersuchenden Stoffe gegenwärtig, ist die Methode SCHULZE's oft verwendbar; nur hat man nach Wägung des Niederschlags die Eisenmenge zu ermitteln. Wenn die Eisenmenge im Verhältnis zur Phosphorsäuremenge sehr gross ist, hat R. FRESSENIUS^{13a)} vorgeschlagen, die Ferrisalze mittels Natriumsulfit zu reduzieren und mit ein wenig Chlorwasser zu oxydieren.

e. H. ROSE^{65b)} führt auch Phosphorsäurebestimmungen so aus, dass die wässrige oder essigsaure Lösung, die sulfat- und chloridfrei sein muss, mittels Bleinitrats oder Bleiazetats gefällt und der Bleigehalt des gewogenen Niederschlags ermittelt wird. Er gibt im Gegensatz zu I. K. FISCHER (A, 1, d), H. SCHWARZ und F. MOHR (A, 2, g) an, dass die Zusammensetzung des Niederschlags nicht eine konstante ist. O. BÄBER¹⁰⁾ teilt mit, dass Ferri- aber nicht Kalziumverbindungen mitgefällt werden.

C. Die Phosphorsäure wird als eine unlösliche Verbindung gefällt, deren Phosphorsäuregehalt ermittelt wird.

1. Durch Gewichtsanalyse.

a. Als Stanniphosphat.

W. REISSIG⁶⁹⁾, der diese zuerst von REYNOSO vorgeschlagene Methode verbessert hat, verfährt folgendermassen. Die salpetersaure Lösung wird längere Zeit mit Zinn erwärmt. Das ausgeschiedene Stanniphosphat wird in starker Kalilauge gelöst, die Lösung nach Verdünnen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit Essigsäure angesäuert, und in einem aliquoten Teil des Filtrats wird nach Eindampfung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Um die Methode auch bei Gegenwart von Ferri- und Aluminiumsalzen benutzen zu können, löst A. GIRARD⁷⁰⁾ das Stanniphosphat in Königswasser auf und versetzt danach mit Ammoniak und Schwefelammonium, oder er behandelt den Niederschlag sogleich mit Schwefelammonium, filtriert Schwefeleisen ab und fällt mit Magnesiumsulfat, ohne das Zinn auszuschcheiden. O. BÄBER¹⁰⁾ und J. V. JANOVSKY⁷¹⁾ folgen GIRARD; sie sind jedoch über die zu verwendende Menge von Zinn nicht ganz einig.

b. Als Wismutphosphat.

A. ADRIAANZ⁷²⁾ hat die CHANCEL'sche Methode (A, 1, c) geändert, indem er das ausgewaschene Wismutphosphat in Salzsäure löst, das Wismut mit Schwefelwasser-

stoff und, nach Zusatz von ein wenig Zitronensäure, die Phosphorsäure des Filtrats mit einem Magnesiumsalz fällt. Übrigens lenkt er die Aufmerksamkeit darauf hin, dass grosse Mengen von Aluminium- und besonders Ferrisalzen die Fällung des Wismutphosphats völlig verhindern. In diesem Falle reduziert er die Ferriverbindungen mit Natriumthiosulfat.

c. Als Merkuroposphat.

Nach dieser von H. ROSE^{65c)} sehr empfohlenen Methode wird die salpetersaure Lösung mit Quecksilber im Überschuss versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Salpetersäure völlig verdampft ist. Der im Wasser unlösliche Teil, der aus Merkuroposphat, basischem Merkuronitrat und Quecksilber besteht, wird nach Auswaschen mit Kalium-Natriumkarbonat innig gemischt und in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt, bis sich das Quecksilber und das Nitrat verflüchtigt haben. Durch weiteres Erhitzen bis zur Schmelzung wird das Merkuroposphat zerlegt, und durch Behandlung mit Wasser löst sich alles; nur wenn Eisenverbindungen gegenwärtig sind, bleibt Eisenoxyd ungelöst, und es wird vor der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats abfiltriert. Die Methode lässt sich bei Gegenwart von Aluminiumverbindungen nicht verwenden (Siehe C. E. MUNROE; B, c).

d. Durch Antimonfällung.

F. SCHULZE⁷³⁾ schlägt eine sehr komplizierte Methode vor, und zwar mittels Antimonpentachlorids die Phosphorsäure von den meisten anderen Stoffen zu trennen; diese wird aber von J. V. JANOVSKY^{71a)} ihrer Ungenauigkeit und Umständlichkeit wegen durchaus verworfen.

e. Durch Ferri- (und Aluminium)phosphat.

Es lässt sich selbstverständlich auch die Phosphorsäure direkt bestimmen, nachdem sie nach den Methoden von BERTHIER, v. KOBELL oder F. SCHULZE (B, d) mit Ferrioxyd gefällt ist, wie z. B. R. FRESENIUS^{13a)} angibt, und besonders wenn der Niederschlag aluminiumhaltig ist, ist diese Methode die einzige verwendbare. So schmilzt F. SCHULZE^{68a)} den Niederschlag mit Kaliumhydroxyd und fällt im eisenfreien Filtrat die Phosphorsäure mittels Weinsäure und Magnesiumlösung.

2. Durch Massanalyse.

a. Als Wismutphosphat.

K. BIRNBAUM und C. CHOJNACKI^{22a)} haben die Methode CHANCEL's (A, 1, c) umgearbeitet, indem sie das Wismutphosphat mit Ammoniak und Schwefelammonium zerlegen, das Filtrat mit Essigsäure ansäuern und mittels Uranlösung titrieren, während G. LINNOSIER⁷⁴⁾ das Wismutphosphat mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt und die Phosphorsäure im Filtrat, nach Auskochen, mittels 0.1 n. Natrons und Orange III titriert.

b. Als Silberphosphat.

G. L. SPENCER⁷⁵⁾ fällt die Phosphorsäure mit Silberkarbonat aus, löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure auf, versetzt mit Chlornatrium und Natriumkarbonat und titriert mittels Uranlösung.

D. Die Phosphorsäure wird als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, nachdem die anderen Stoffe umgebildet sind

1. In unlösliche Verbindungen.

a. F. STOHMANN^{16a)} fällt die siedende essigsäure Lösung mit Ammoniumoxalat und im Filtrat die Phosphorsäure. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen wird das Ferriphosphat erst abfiltriert und gewogen, denn sonst bleibt es in der sauren Flüssigkeit gelöst, und aus der ammoniakalischen fällt sich Ferrihydroxyd. Es ist nicht schwierig zu beurteilen, ob die Eisenmenge so gross ist, dass man nötig hat, Rücksicht auf sie zu nehmen. E. AUBIN⁷⁶⁾ zieht es vor, die Phosphorsäure nach der Zitratmethode zu fällen. C. SCHUMANN^{2a)} rät von der Methode ab, weil Magnesiumoxalat und Kieselsäure mitgefällt werden können. Später spricht er⁷⁷⁾ jedoch aus, dass die Methode wahrscheinlich gute Resultate gibt, empfiehlt aber weitere Durchprüfung. A. CLASSEN⁷⁸⁾ fällt Eisen, Aluminium, Kalzium und Magnesium als Oxalate aus essigsaurer Lösung, eventuell mittels Weingeistes, aus und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure. Ziemlich umständlich ist das von E. F. TESCHEMACHER und J. DENHAM SMITH⁷⁹⁾ vorgeschlagene Verfahren, indem man nach Reduktion mittels Ammoniumsulfits mit Oxalsäure, Zitronensäure und Essigsäure versetzt, die siedende Flüssigkeit mit Ammoniak langsam übersättigt und mit Essigsäure ansäuert. Der Niederschlag wird wieder gelöst und in ähnlicher Weise gefällt. Im Filtrat wird die Phosphorsäure durch zweimalige Fällung bestimmt; das zweite Mal wird noch ein wenig Zitronensäure hinzugesetzt.

b. Die von BERZELIUS vorgeschlagene Methode zur Trennung der Phosphorsäure von Aluminium ist von H. ROSE^{65d)} empfohlen: Glühen mit Kieselsäureanhydrid und Natriumkarbonat, wodurch sich Aluminiumsilikat und Natriumphosphat bilden, Auslaugen des letzteren mit Wasser, Fällung der gelösten Kieselsäure mit Ammoniumkarbonat oder durch Abdampfen mit Salzsäure und Bestimmung der Phosphorsäure im Filtrat. FUCHS^{65e)} hat diese Methode dahin geändert, dass die Lösung des Aluminiumphosphats in Kalilauge mit Kaliumsilikat gefällt wird; J. V. JANOVSKY^{71b)} findet jedoch, dass diese Methode unbrauchbar ist.

c. Nach C. RAMMELSBERG⁸⁰⁾ lässt sich die Phosphorsäure von Eisen und Aluminium durch deren Umbildung in Alaunen trennen, die mittels Alkohols gefällt werden. H. ROSE^{65f)} und O. BÄBER^{10a)} sind jedoch darin einig, dass diese Methode nicht taugt. H. ROSE^{65f)} benutzt dennoch, um die Phosphorsäure vom Magnesium zu trennen, ein ähnliches Verfahren.

d. P. DEROME⁸¹⁾ glüht, um die Trennung der Phosphorsäure von Eisen und Aluminium zu bewerkstelligen, die Phosphate stark mit Natriumsulfat. Die Metalle bleiben unlöslich, während die Phosphorsäure löslich wird. H. FRESSENIUS⁸²⁾ hat jedoch bei einem qualitativen Versuch Phosphorsäure im unlöslichen Rest nachgewiesen.

2. In komplexe Verbindungen, die nicht gefällt werden.

Ausser Zitronensäure, die ich später besprechen werde, bildet auch Weinsäure mit Eisen, Aluminium und Kalzium in Ammoniak lösliche, komplexe Verbindungen, die Verwendung gefunden haben, um die Phosphorsäure von diesen Metallen zu trennen. Der Schwerlöslichkeit des Magnesiumtartrats wegen wird von H. ROSE^{65d)}, R. FRESSENIUS⁸³⁾ und J. V. JANOVSKY^{71c)} eine zweimalige Fällung angeraten. F. KNAPP⁸⁴⁾, R. PRIBRAM⁸⁵⁾ sowie auch S. W. JOHNSON und E. H. JENKINS⁸⁶⁾ haben die Unverwendbarkeit dieser Methode bei Anwesenheit grosser Mengen von Aluminiumverbindungen konstatiert, weil sich in solchem Falle das Magnesiumammoniumphosphat gar nicht oder sehr unvollständig fällt.

E. Andere Methoden.

H. SETTEGAST⁸⁷⁾ hat eine spektralanalytische Methode in Vorschlag gebracht, indem man die Phosphorsäurelösung mit einer Uranlösung von bekannter Stärke versetzt, das Filtrat mittels Zinks und verdünnter Schwefelsäure reduziert und das Absorptionsvermögen bestimmt.

Ausserdem sind noch andere physikalische Eigenschaften zu erwähnen, welche Verwendung zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge in Lösungen gefunden haben, wie das spezifische Gewicht, das Leitvermögen und, von RIEGLER⁸⁸⁾, die Ablenkung des Lichtes mittels des Refraktometers.

III.

Allgemeines.

Mein Prinzip ist immer gewesen, mit reinen Stoffen, deren Phosphorsäuregehalt bekannt war, zu arbeiten, um die Genauigkeit der verschiedenen Methoden und den Einfluss der Variationen in den Fällungsbedingungen ausfindig zu machen, und ich habe die Methoden gegenüber Substanzen unbekannten Phosphorsäuregehalts nie verwendet, bevor ich sie als völlig zuverlässig innerhalb der von mir gewählten Genauigkeitsgrenzen betrachten konnte.

Als Grundlage der Berechnungen habe ich mich der internationalen Atomgewichte mit $O = 16$ bedient.

A. Die Präparate.

Den Stoff, den ich als Grundlage für so gut wie alle diese Bestimmungen erwählte, war das Natriumammoniumphosphat ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$); denn dieses Salz lässt sich durch Umkristallisation der Handelsware aus ammoniakhaltigem Wasser mit darauf folgendem Trocknen in der Luft bis zur Gewichtskonstanz leicht rein erhalten, es ist eins der zur Verwitterung am wenigsten geneigten, wasserlöslichen Phosphate, und seine Zusammensetzung lässt sich durch zwei unter sich unabhängige Bestimmungen feststellen:

1. Durch Ermittlung des Glühverlusts.
2. Durch Ermittlung des Ammoniakgehalts.

Das Dinatriumphosphat, das am öftesten zu diesem Zwecke benutzt worden ist, ist wegen seiner Neigung zur Verwitterung bei weitem nicht so geeignet. Das Phosphorsalz ändert während der Aufbewahrung nicht seine Zusammensetzung.

Die Analysen verschiedener Präparate ergaben:

					Molengewicht (209·194)
2·9997 g. hinterliessen nach Glühen	1·4632 g.			209·22
2·4775 - — — —	1·2087 -			209·18
4·8976 - — — —	2·3891 -			209·20
3·8603 - — — —	1·8835 -			209·16

Die letzte Bestimmung bezieht auf ein während eines Sommerhalbjahres aufbewahrtes Präparat.

Bei den Titrationen des Ammoniaks wurde eine auf reinem Chlorammonium gestellte, etwa 0·1 n. Schwefelsäure benutzt. In Verwendung als Indikator kam das Jodeosin, das bei Gegenwart schwacher Basen eine sehr scharfe Übergangsfärbung zeigt, während es durch die Kohlensäure der Luft nicht beeinflusst wird.

Die Ergebnisse waren:

					Molengewicht (209·194)
0·9958 g. verbrauchten	47·62 Cm. ³	0·1 n. Schwefelsäure	...		209·11
1·0277 - — — —	49·15 — — —		...		209·10

Von diesem Salze wurden 12 g. pro Liter gelöst, und von dieser Lösung wurden fast überall 50 Cm.³ zur Analyse verwendet. Diese enthalten 0·0028682 Mole H_3PO_4 (0·20364 g. P_2O_5) und entsprechen somit 0·3194 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

In einzelnen Fällen kam selbstbereitetes Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) in Verwendung, das nach Trocknung bei 96° die folgenden Zahlen gab:

				Molengewicht (136·166)
1·3225 g. hinterliessen nach Glühen	1·1465 g.		136·29
0·3900 - gaben, direkt gefällt,	0·3188 g.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	136·23

Das Verhältnis K : P ist somit sehr nahe gleich 1, das Präparat hat jedoch ein wenig Feuchtigkeit enthalten.

Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) wurde aus reinem, unkristallisiertem Dinatriumphosphat durch Glühen dargestellt.

Nach Lösung wurde der Gehalt der Flüssigkeit teils durch das Gewicht des Glührückstands, teils durch eine Phosphorsäurebestimmung nach Hydratation mittels Salpetersäure ermittelt.

Durch Stehen einer Lösung von Dikalziumphosphat in Phosphorsäure wurde das Monokalziumphosphat ($\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$) auskristallisiert. Die gewaschenen und luftgetrockneten Kristalle gaben die folgenden Werte:

	Molengewicht (252·148)
1·9834 g. hinterliessen nach Glühen 1·5486 g.	253·7
0·4009 - gaben (Die Molybdän-Magnesiummethode) 0·3518 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$..	253·8

Das Salz ist somit feucht, hat aber sonst beinahe die richtige Zusammensetzung.

Das Glühen erfolgte über dem Argandbrenner, weil das Salz beim stärkeren Glühen Phosphorsäureanhydrid verliert.

Von diesem Salze wurde eine grössere Portion bei 185° getrocknet, um es in saures Kalziumpyrophosphat ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) umzuwandeln. Eine Phosphorsäurebestimmung gab aber das Molengewicht 233·3, welches ungefähr dem wasserfreien Orthophosphat ($\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 = 234·132$) entspricht. Deshalb wurden 2·6546 g. dieses Salzes in einem Platintiegel über dem Argandbrenner sehr vorsichtig erhitzt, bis 2·4427 g. übrig blieben. Aus diesem Gewichtsverlust berechnet sich die Molengrösse 214·7, während eine Phosphorsäurebestimmung den Wert 214·8 gab (0·2553 g. gaben 0·2647 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$); der Stoff entspricht somit beinahe dem sauren Kalziumpyrophosphat, dessen Molengewicht 216·116 ist.

B. Die Reagenzien.

1. Magnesiumchlorid, kristallisiertes. Hierunter versteht man in der Regel das Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$, ich habe aber auch als Handelsware das Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$ angetroffen. Der Zerfliesslichkeit des Salzes wegen habe ich immer die Magnesiummenge der Lösungen festgestellt und zwar gewichtsanalytisch, in folgender Weise:

Die kalte, salzsaure, einen Überschuss von Phosphorsalz enthaltende Lösung wurde nach Zugabe von Rosolsäure mit Ammoniak versetzt, bis eben die Flüssigkeit eine deutliche rote Färbung zeigte. Beim Versetzen mit grösseren Mengen Ammoniak bildet sich etwas $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$, und die Ergebnisse fallen zu hoch aus. Verunreinigungen, die die Ergebnisse beeinträchtigen können, habe ich nie gefunden.

2. Chlorammonium. Das käufliche Präparat enthält bisweilen kleine Mengen von Phosphorsäure, das Salz wurde deshalb durch Umkristallisation gereinigt.

3. Molybdänsäure. Sogar unter der Bezeichnung „Molybdänsäureanhydrid, rein pro analysi“ werden minderwertige Präparate ausgeboten, deren Gehalt an MoO_3 weniger als 85 % beträgt, und, was noch schlimmer ist, die zur Zeit käufliche Molybdänsäure dieser Qualität ist — was wahrscheinlich in Verbindung mit dem hohen Preise steht — für Phosphorsäurebestimmungen ungeeignet, weil sie zu hohe Werte liefert. Solche Säure ist durch die braungelbe Farbe der ammoniakalischen Lösung und durch den beträchtlichen Rückstand (ca. 5 %), den sie nach Glühen auf dem Gebläse hinterlässt, gekennzeichnet. Vor einigen Jahren war die Qualität viel besser. Wodurch die Ergebnisse beeinflusst werden, habe ich nicht ausfindig machen können, die Färbung der Lösung rührt wahrscheinlich von organischem Stoffe her.

4. Ammoniummolybdat. Die Präparate, die ich untersucht habe, sind untadelhaft, sie lassen beim Glühen keinen Rückstand nach, die ammoniakalischen Lösungen sind wasserklar, und sie geben bei den Phosphorsäurebestimmungen gute Resultate. Ich bin deshalb zu diesem Präparat übergegangen.

In Molybdänsäurelösungen, die nur Ammoniak und Salpetersäure enthalten, lässt sich die Molybdänsäure durch Abdampfen und Erhitzen über einem Argandbrenner bestimmen, bis sich kein Beschlag auf einem kalten Ubrglas zeigt. Übrigens lassen sich kleine Mengen Molybdänsäure durch Fällung der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff ermitteln, bei grösseren Mengen ist die ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und das entstandene Sulfosalz mit Salzsäure zu zerlegen. Nach Stehen ist die Fällung quantitativ, und das ausgewaschene Schwefelmolybdän lässt sich durch vorsichtiges Rösten auf dem Argandbrenner ohne Verlust in MoO_3 überführen.

5. Zitronensäure. Das Handelsprodukt enthielt ein wenig Asche (CaSO_4), es wurde deswegen umkristallisiert und erwies sich aschenfrei.

Über die anderen Reagenzien ist nichts besonders zu bemerken.

C. Die Reagenzlösungen.

1. Die Magnesiumlösungen.

Von solchen kamen zwei zur Verwendung, die die folgenden Gewichtsmengen pro Liter enthielten:

	1.	2.
$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	55 g. 0.270 Mole	50 g. 0.246 Mole
NH_4Cl	70 g. 1.31 —	150 g. 2.80 —
NH_3	25 g. 1.47 —	

Ich bezeichne sie fortan als ammoniakalische bzw. neutrale Magnesiumlösung.

2. Die Molybdänlösung.

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1. 1000 g. Molybdänsäure (ca. 850 g. MoO_3) werden in
 3000 Cm^3 (2880 g.) Ammoniakflüssigkeit, 10 % 0.96 spez. Gew., gelöst.
 Gesamtgewicht 3880 g.
 Spez. Gew. (gefunden) .. 1.207
 Volum 3215 Cm^3</p> | <p>2. 1000 g. Ammoniummolybdat (816 g. MoO_3, 83 g. NH_3) werden in
 2800 Cm^3 (2716 g.) Ammoniakflüssigkeit, 7 % 0.97 spez. Gew., gelöst.
 Gesamtgewicht 3716 g.
 Spez. Gew. (gefunden) .. 1.209
 Volum 3074 Cm^3</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Von einer diesen Lösungen werden 300 Cm^3 (363 g. mit 79.4 g. MoO_3 und 26.7 g. NH_3) in 700 Cm^3 (847 g.) Salpetersäure (33.7 % HNO_3 , 1.21 spez. Gew. mit 285.4 g. HNO_3) gegossen.

Gesamtgewicht 1210 g.
 Spez. Gewicht 1.217
 Volum 994 Cm^3

In 1 Liter sind enthalten:

MoO_3	80 g.	0.55 Mole
NH_3	27 -	1.6 —
HNO_3	287 -	4.6 —
oder NH_4NO_3	127 -	1.6 —
und freie HNO_3	187 -	3.0 —

Hiermit übereinstimmend sind 0.79—0.81 g. MoO_3 in 10 Cm^3 verschiedener Lösungen gefunden.

3. Die Ammoniumzitratlösung.

Durch Neutralisation von 220 g. Zitronensäure mit Ammoniak und Ergänzung bis auf 1 Liter dargestellt. Spez. Gew. 1.11. Die Molenkonzentration ist 1.05 pro Liter.

Diese Lösung greift, im Gegensatz zu der gewöhnlich verwendeten, ammoniakalischen Ammoniumzitratlösung, bei Aufbewahrung in Glasflaschen, das Glas nicht besonders an; so fand ich in einer mehrere Monate alten Lösung 0.01 % Asche.

D. Die Genauigkeit.

Wenn man bei Analysen dieser Art, die ja praktische Zwecke erzielen, die Grenzen der Genauigkeit festsetzen will, kann man einen grösseren Spielraum gestatten, als bei Präzisionsanalysen, bei welchen eine möglichst grosse Genauigkeit zu erstreben ist. Daher habe ich weder auf den Auftrieb der Luft Rücksicht genommen, noch Doppelwägungen angewandt, nur habe ich die Gewichtstücke und die Messapparate geeicht und nötigenfalls Korrekturen eingeführt.

Mit der Wage, die mir zur Verfügung stand, liessen sich die Wägungen mit einer Genauigkeit bis auf 0.0001 g. bewerkstelligen.

Bei der am häufigsten verwendeten Phosphorsäuremenge (etwa 0.32 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend) habe ich, wenn die in Arbeit genommene Menge Phosphorsäure = 1 gesetzt wird, Abweichungen von 0.9987 bis 1.0013 gestattet, was ungefähr ± 0.0004 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht. Eine solche Genauigkeit (rund 1:1000) wird sicher die Ansprüche erfüllen, die man an derartige Analysen stellt, und ich glaube nicht, dass die von mir in Vorschlag gebrachten Methoden eine wesentlich grössere Genauigkeit besitzen.

E. Zur Darstellung der Konzentrationen und der Ergebnisse.

Die Fällungsversuche sind im Allgemeinen schematisch in der Art und Weise angegeben, dass die Konzentrationen der Stoffe nach der Fällung als Mole auf ein Mol Phosphorsäure (H_3PO_4) und das Gesamtvolum als Liter ausgedruckt sind; ausserdem sind die entsprechenden Gewichtsmengen, wenn nötig, beigefügt. Bei Gegenwart von Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung ist diese als $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ berechnet. Bei den Ergebnissen ist die zugesetzte Phosphorsäuremenge = 1.0000 gesetzt. Nur im Kapitel „Düngeranalysen“ habe ich wie üblich die Ergebnisse als Prozent P_2O_5 und die Mengen der zugesetzten Stoffe als Cm.³ der üblichen Lösungen angeführt.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen sowie bei den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen ist die Genauigkeit nicht so gross, als es möglich wäre, wenn mir ein grosser Thermostat mit Rührer zur Verfügung gestanden hätte. Deswegen sind diese Bestimmungen nur als Orientierungsversuche zu bezeichnen, die jedoch zum Verständnis der Fällungserscheinungen eine brauchbare Grundlage geben können.

Bei diesen Untersuchungen sind die Konzentrationen und die Ergebnisse als Mole im Liter angegeben, jedoch mit Hinzufügung einiger der entsprechenden Gewichtsmengen.

Unter langsamem Zusatz (l. Z.) ist langsames Zutropfen aus einer Glashahnbürette, unter schnellem Zusatz (s. Z.) ist Eingiessen aus einem Masszylinder zu verstehen.

IV.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat ohne Rücksicht auf die Zitratmethode.

A. Historische Übersicht.

Man hat zwischen den beiden Fällen zu sondern, ob die Phosphorsäure in solcher Form vorliegt, dass man sie direkt mit der Magnesiumlösung fällen kann, oder ob es notwendig ist, sie zuerst durch Ausscheidung als Ammoniumphosphomolybdat von anderen Stoffen zu trennen. Der erste Fall liegt verhältnismässig selten vor, und es ist auch besonders die Fällung der ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlags, die Gegenstand der Behandlung vieler Analytiker gewesen ist.

Indem ich zur Besprechung der vorgeschlagenen Modifikationen der Molybdän-Magnesiummethode übergehe, bemerke ich im voraus, dass die Eigenschaften und die Fällungsbedingungen des Molybdänniederschlags erst im nächsten Kapitel zur Behandlung kommen werden.

1. Es ist früher angeraten worden, die Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumsalz zweimal vorzunehmen, indem der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt wird. So findet W. KUBEL⁸⁹⁾, dass die doppelte Fällung richtige Zahlen gibt, während die Ergebnisse durch einmalige Fällung zu hoch und durch dreimalige zu niedrig werden. W. HEINTZ⁹⁰⁾ empfiehlt auch die zweimalige Fällung, nur darf man den Niederschlag nicht zu lange auswachen. C. HOLTHOF⁹¹⁾ findet durch zweimalige Fällung einen unerklärlichen Verlust; er schlägt — bei Eisenerzen — vor, die fast neutralisierte Lösung des Molybdänniederschlags mit Magnesiumlösung zu fällen, den Niederschlag in Salzsäure zu lösen, die Kieselsäure durch Abdampfung und die Molybdänsäure mittels Schwefelwasserstoffs auszuschcheiden, um dann wieder das reine Magnesiumammoniumphosphat zu fällen. Er stellt jedoch anheim, dass ein grösseres Laboratorium die Frage durchprüfen möchte. Die zweimalige Fällung mittels Ammoniaks wird von E. KISSEL⁹²⁾ und C. SCHUMANN^{2b)} widerraten, weil die Ergebnisse zu niedrig werden; der letztere findet, dass man durch zweimalige Fällung mittels Magnesiumlösung ungefähr richtige Zahlen erhält. Nach R. FRESENIUS^{13b)} löse man den Niederschlag, wenn man ihn nicht für rein hält, wieder und fälle mit Magnesiumlösung und Ammoniak. Gegenwärtig wird die doppelte Fällung

selten benutzt; R. DE ROODE⁹³⁾ findet jedoch, dass man genauere Werte erhält, wenn man das Magnesiumpyrophosphat der ersten Bestimmung wieder auflöst, fällt und nochmals wägt.

2. Es ist fast immer empfohlen worden, die Temperatur der mit der Magnesiumlösung zu fällenden Flüssigkeit niedrig zu halten. C. SCHUMANN^{2c)} hat es versucht, die Fällung aus heisser Lösung zu bewerkstelligen, wodurch er jedoch zu hohe Resultate erhält, und L. BRUNNER⁹⁴⁾ hat nachgewiesen, dass die Magnesiumlösung durch Ammoniak gefällt werden kann, wenn die Flüssigkeit heiss ist. Nur ganz ausnahmsweise ist die Fällung aus warmer Flüssigkeit angeraten worden, wie von O. FÖRSTER⁹⁵⁾, der findet, dass in dieser Weise die fein verteilten Verunreinigungen durch den Filter gehen, während der kristallinische Niederschlag zurückgehalten wird. Auch H. BORNTÄGER⁹⁶⁾ zieht die Fällung aus heisser Lösung vor (er kühlt nach dem Zusatz von rauchender Salzsäure nicht ab).

3. Über den Ammoniakgehalt der Flüssigkeit, die mit Magnesiumlösung zu fällen ist, haben sich wesentlich zwei verschiedene Ansichten geltend gemacht. Nach O. ABESSER, W. JANI und M. MÄCKER^{18b)} wie auch nach R. FRESSENIUS^{13c)} neutralisiert man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags mit Salzsäure, bis sich der gelbe Niederschlag nur noch langsam wieder löst, und versetzt nach dem Zusatz der Magnesiumlösung wieder mit Ammoniak, um die Fällung zu vervollständigen. C. MEINEKE⁹⁷⁾ verwendet so viel Salzsäure, dass die Fällung erst beginnt, nachdem die etwa der Hälfte der vorhandenen Phosphorsäure entsprechenden Menge Magnesiumlösung zugesetzt ist.

Später hat R. FRESSENIUS^{3b)} seine Vorschrift dahin geändert, dass er die neutralisierte Flüssigkeit mit 6—8 Cm.³ unverdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt, ehe die Magnesiumlösung zugesetzt wird, und schliesslich wird noch mehr Ammoniak hinzugefügt.

Nach dem anderen Verfahren fällt man die ammoniakalische Flüssigkeit direkt mit der Magnesiumlösung und versetzt nicht mit mehr Ammoniak. Dieses Verfahren hat C. SCHUMANN^{2d)} in Vorschlag gebracht, und er gibt an, dass ein Überschuss von 1·5—3·5 0/0 NH₃ die Genauigkeit nicht wesentlich beeinflusst; erst aber nachdem B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ wie auch C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ diese Methode kräftig empfohlen haben, hat sie sich eingebürgert.

Endlich hat H. NEUBAUER¹⁰⁰⁾ die beiden Modifikationen durchgeprüft, und seine Untersuchungen ergeben die Ungenauigkeit beider Methoden, indem er konstatiert, dass die Fällung einer ungefähr neutralen Lösung zu hohe, die einer ammoniakalischen aber zu niedrige Resultate gibt. Er empfiehlt, die Fällung in ammoniakalischer Lösung auszuführen unter Benutzung einer Korrektion, die er auf empirischem Wege festgestellt hat.

4. Während die älteren Angaben über das Versetzen mit der Magnesiumlösung in Betreff der Schnelligkeit dieses Zusatzes nichts sagen, ist es, seitdem B.

PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ empfohlen haben, die Magnesiumlösung tropfenweise unter Umrühren hinzuzufügen, üblich geworden, auch diese Vorsichtsmassregel zu berücksichtigen. So gibt H. NEUBAUER^{100a)} an, dass das Zufügen von 10 Cm.³ Magnesiumlösung mindestens eine Minute in Anspruch nehmen möge, während The Association of official agricultural Chemists¹⁰¹⁾ die Regel befolgt, einen Tropfen pro Sekunde hinzuzufügen, und L. v. SZELL¹⁰²⁾ zuerst nur mit zwei Tropfen versetzt und nach kurzer Zeit mit der ganzen Menge der Magnesiumlösung.

5. Die Zusammensetzung der Magnesiumlösungen ist auch eine verschiedene; früher wurde Magnesiumsulfat, jetzt dagegen Magnesiumchlorid verwendet, besonders seitdem O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18b)} es empfohlen haben, und die am häufigsten angewandten Vorschriften sind

1. Die vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33a)} und
2. Die von P. WAGNER^{20a)} auf der Halleversammlung ^{18/12} 1881 vorgeschlagene und später vom Verband landwirthschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche¹⁰³⁾ angenommene.

Diese enthalten als g. pro Liter:

	1	2
Kristallisiertes Magnesiumchlorid...	55	55
Chlorammonium	105	70
Ammoniak	80	25

Die von O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18c)} früher angewandte Lösung entsprach im Ammoniakgehalt der des Fabrikanten-Vereins, während deren Chlorammoniummenge nur 70 g. war, und dieselbe Lösung war auch von B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER^{98a)} damals benutzt.

Von diesen Lösungen genügt 1 Cm.³, um ungefähr 0.02 g. P₂O₅ zu fällen, und man verwendet im Allgemeinen so viele Cm.³ der Lösung, als Centigramme P₂O₅ vorhanden sind.

6. R. FRESENIUS^{13b)} gibt an, dass ein 12-stündiges Stehen notwendig ist, ehe der Niederschlag abfiltriert wird; sonst ist es üblich, einige Stunden oder bei Verwendung eines Rühr- oder Schüttelapparats eine halbe Stunde zu warten. C. SCHUMANN^{2d)} hat festgestellt, dass bis 7-tägiges Stehen ohne Einfluss auf die Ergebnisse ist.

7. Zum Auswaschen des Niederschlags verwendet man fast immer eine 2 bis 2.5 prozentige Ammoniaklösung, der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33b)} benutzt jedoch eine solche von 5 Prozent, und O. FÖRSTEN⁹⁵⁾ empfiehlt eine 2.5 prozentige Ammoniaklösung mit 5 Prozent Ammoniumnitrat.

8. In den allermeisten Fällen wird der Niederschlag durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und als solches gewogen. Sehr geeignet sind die Neubauer-Tiegel mit Platinschwammfilter, die sich ja auch mehr und mehr eingebürgern. Bei Verwendung von Papierfiltern trennen O. ABESSER, W. JANI und

M. MÄRCKER¹⁸⁾ wie auch B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ den getrockneten Niederschlag vom Filter, der entweder in einer Platinspirale oder auf dem Tiegeldeckel verbrannt wird. M. SCHMÖGER¹⁰⁴⁾ legt den Filter auf den getrockneten Niederschlag und glüht sogleich mit voller Flamme. H. MASTBAUM¹⁰⁵⁾ erhitzt sofort den feuchten, über dem Niederschlag zusammengefalteten Filter mit voller Flamme des Bunsenbrenners.

Obgleich D. CAMPBELL¹⁰⁶⁾ durch Abdampfung von Magnesiumpyrophosphat mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen einen Gewichtsverlust konstatiert hat, von welchem R. FRESENIUS¹⁰⁶⁾ meint, dass er durch sich verflüchtigende Phosphorsäure bedingt ist, empfehlen R. ULBRICHT¹⁰⁷⁾ und K. BROCKMANN¹⁰⁸⁾ den Niederschlag in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu verdampfen und den Rückstand zu glühen. L. L. DE KONINCK¹⁰⁹⁾ entfernt die Hauptmenge des getrockneten Niederschlags vom Filter, feuchtet diesen mit Salpetersäure, wäscht mit geringen Wassermengen aus, trocknet die Lösung im Tiegel ein und glüht.

Das letzte Glühen erfolgt am häufigsten im Gebläse, teils um einige Filterkohlen völlig zu verbrennen, teils um Spuren von Molybdänsäure zu verflüchtigen. H. NEUBAUER^{100b)} warnt jedoch davor, über mittlere Rotglut hinauszugehen, bis der Niederschlag ganz weiss erscheint, und danach setzt er ihn der Gebläseschütze so lange aus, bis das Gewicht nach halbstündigem Glühen vollkommen konstant bleibt. Bisweilen ist es angeraten worden, Salpetersäure oder Ammoniumnitrat — von H. N. WARREN¹¹⁰⁾ Schiessbaumwolle — zu verwenden, um den Niederschlag weiss zu brennen. H. PELLET¹¹¹⁾ raucht den Magnesiumniederschlag mit Schwefelsäure ab und wägt als Magnesiumpyrosulphosphat, den Umrechnungsfaktor 0.47 verwendend.

9. Nach den Bestimmungen E. KISSELS⁹²⁾ hatte R. FRESENIUS früher wegen der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in Ammoniaklösung von 2.5% eine Korrektion angewandt, die er aber später^{4c)} aufgegeben hat. Auch von anderen Analytikern wie W. KUBEL^{89a)} und C. SCHUMANN^{2c)} ist die sehr geringe Löslichkeit des Magnesiumniederschlags in ammoniakhaltiger Flüssigkeit bestätigt worden, und C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER^{99a)} finden auf indirektem Wege die Löslichkeit

in 1 Liter 1% Ammoniakflüssigkeit entsprechend 0.88 Mllg. P_2O_5

—	2%	—	—	0.23	—	—	—
—	3%	—	—	0.15	—	—	—

10. Eine andere Korrektion hat später H. NEUBAUER^{100b)} eingeführt, indem er nachgewiesen hat, dass bei der Phosphorsäurefällung aus ammoniakalischer Lösung etwas $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ entsteht, das durch lange anhaltendes Gebläseglühen P_2O_5 abgibt, indem das Magnesiummetaphosphat in Pyrophosphat übergeht. Während die Düngerkommission des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchstationen¹¹²⁾ bestätigt hat, dass die Korrektionszahlen NEUBAUERS im Allgemeinen durchaus zutreffend sind, findet C. MEINEKE^{97a)} andere Korrektionszahlen, und er

meint, dass die Ergebnisse nicht unabhängig vom subjektiven Arbeiten sind. Er benutzt deswegen die Differenz zwischen den Gewichten des mässig geglühten und des heftig bis zur Gewichtskonstanz geglühten Niederschlags zur Berechnung der Metaphosphatmenge, und wenn diese bekannt ist, lässt sich die Phosphorsäuremenge berechnen.

Statt den Magnesiumniederschlag zu glühen und wägen ist auch vorgeschlagen, dessen Phosphorsäuregehalt durch verschiedenartige Titrationsverfahren zu ermitteln.

11. Das einzige Verfahren, das allgemeinere Verwendung gefunden hat, ist wohl die Urantitration, besonders eisen- und aluminiumhaltigen Phosphaten gegenüber, weil hier die direkte Urantitration versagt (siehe II, A, 2, a, Seite 5). So teilt A. PETERMANN¹¹³⁾ mit, dass diese Methode in Frankreich allgemein ist, und ferner empfiehlt H. JOULIE¹¹⁴⁾ dieses Verfahren, wie auch Ch. MALOT²⁸⁾ (II, A, 2, a, Seite 6) die Urantitration mit Kochenillelösung als Indikator auf den Magnesiumniederschlag verwendet.

Bei Anwendung dieser Methode ist die Zusammensetzung des Niederschlags ganz belanglos, wenn nur die ganze Phosphorsäuremenge gefällt ist.

12. Alkalimetrische Titration des mit Weingeist gewaschenen Niederschlags schlägt F. STOLBA¹¹⁵⁾ vor, indem er 0.1 n. Säure und Karminlökung verwendet. Die Methode ist von Fr. MOUR¹¹⁶⁾ empfohlen worden und später von S. W. JOHNSON und E. H. JENKINS⁸⁶⁾ sowie von F. HUNDESHAGEN¹¹⁷⁾ in Vorschlag gebracht. Der letztere benutzt 0.141 n. Säure und entweder Kochenillelökung oder Methylorange. A. HEBEBRAND¹¹⁸⁾ löst den Niederschlag in 0.2 n. Säure auf, versetzt mit Karminsäurelösung und titriert mit 0.2 n. Natron zurück; er empfiehlt die Methode besonders für die Laboratorien der Düngstoffabriken und der Versuchsanstalten.

Den genannten Indikatoren gegenüber verhält sich die Phosphorsäure wie eine einbasische Säure, und die Methode ist somit prinzipiell einwandfrei, wenn der Niederschlag die ganze Phosphorsäuremenge enthält und normal zusammengesetzt ist.

13. Es ist auch versucht, die Phosphorsäuremenge durch Titration des abdestillierten Ammoniaks zu bestimmen, aber sowohl LAIBLE¹¹⁹⁾ als A. HEBEBRAND¹¹⁸⁾ finden, dass der Magnesiumniederschlag keinen konstanten Ammoniakgehalt hat.

14. Die früher (II, A, 2, c, Seite 9) erwähnte jodometrische Methode A. CHRISTENSEN's^{51a)} lässt sich dem Magnesiumniederschlag gegenüber in der Weise ausführen, dass der mit Weingeist gewaschene, in 0.1 n. Säure gelöste Niederschlag mit Kaliumbromat und Kaliumjodid versetzt und nach Stehen über Nacht oder nach halbstündigem Erwärmen bis auf 40–50° mit 0.2 n. Natriumthiosulfat titriert wird.

Es genügt auch in diesem Falle, wenn der Niederschlag die ganze Phosphorsäuremenge als normales Salz enthält; denn auch hier soll die Phosphorsäure wie eine einbasische Säure wirken.

15. Von anderen Methoden soll noch eine von CH. WAVELET¹²⁰⁾ vorgeschlagene Bleititrierung Erwähnung finden, die sich durch Lösung des Magnesiumniederschlags in Salpetersäure, Versetzen mit Ammoniak, Essigsäure und Natriumazetat und Titration mit Bleinitrat bei Verwendung von Kaliumjodid als Indikator ausführen lässt. Es fällt sich Tribbleiphosphat.

Unter den einigermaßen praktischen Modifikationen der Molybdän-Magnesiummethode wird gegenwärtig die Fällung der Phosphorsäure aus kalter, fast neutraler Lösung durch tropfenweise Versetzen mit Magnesiumlösung und darauf folgende Ammoniakzugabe gewöhnlich für das zuverlässigste Verfahren gehalten, während die Fällung aus ammoniakalischer Lösung nicht mehr so allgemein benutzt wird; die zweimalige Fällung sowie auch das Verfahren H. NEUBAUER'S (8, S. 23) sind so zeitraubend, dass diese Methoden nicht Aussicht haben, sich einzubürgern, besonders in solchen Laboratorien, wo es sich um viele Phosphorsäurebestimmungen handelt. H. NEUBAUER hat indessen (3, S. 21) auch gefunden, dass das erste Verfahren einen nicht kontrollierbaren Fehler in sich schliesst wegen der Neigung zur Bildung variierender Mengen von Trimagnesiumphosphat, und da auch die veröffentlichten Ergebnisse vergleichender Untersuchungen desselben Phosphats nach derselben Methode durchgehends recht augenfällige Nichtübereinstimmungen ergeben haben, kann die Phosphorsäureanalysenfrage gegenwärtig nicht als durchaus befriedigend gelöst angesehen werden.

Deshalb unterlasse ich nicht, noch eine Variation auf diesem unleugbar sehr durchgearbeiteten Gebiet vorzubringen, die, was ich nicht bezweifle, genauer und eben so handbar als die bis heute vorgeschlagenen ist, und ich hoffe, dass das Analysenmaterial, das ich hier vorlege, auch andere überzeugen kann, dass ich den richtigen Weg eingeschlagen habe.

B. Eigene Untersuchungen.

1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats.

Ich habe es für zweckmässig gehalten, einige Bestimmungen in dieser Richtung auszuführen, weil die Angaben verschiedener Analytiker über diesen Punkt nicht übereinstimmen (siehe A, 9, Seite 23).

Nach dem Verfahren, das ich benutzt habe, wurde gefälltes und ausgewaschenes Magnesiumammoniumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20°) mit einem Liter des zu untersuchenden Lösungsmittels hingestellt und häufig geschüttelt; nach einer Woche wurden 500 Cm.³ der Flüssigkeit schnell abfiltriert und in einer Platin-

schale zu Trocknis verdampft. Der Rückstand wurde erhitzt, mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft (um Pyrophosphorsäure zu hydratisieren), und die Phosphorsäuremenge wurde nach der später zu besprechenden R. FINKENER'schen Methode bestimmt (V, B, 4).

In dieser Weise wurden die folgenden Zahlen ermittelt, die zum Teil an den Kurven in Fig. 1 graphisch aufgezeichnet sind.

Als Mole in einem Liter:

1				2		3	
Enthalten NH_3	Gelöst H_3PO_4	Enthalten NH_3	Gelöst H_3PO_4	Enthalten 0.1 NH_4Cl und NH_3	Gelöst H_3PO_4	Enthalten 0.2 NH_4Cl und NH_3	Gelöst H_3PO_4
0.0014	0.000365	0.102	0.000043	0.038	0.000118	0.25	0.000068
0.0025	0.000237	0.21	0.000032	0.075	0.000073	0.48	0.000049
0.0035	0.000165	0.24	0.000030	0.16	0.000054	0.79	0.000040
0.007	0.000114	0.42	0.000023	0.34	0.000036	1.67	0.000026
0.009	0.000099	0.90	0.000018	0.67	0.000030	3.53	0.000019
0.013	0.000082	1.25	0.000016	1.48	0.000017		
0.026	0.000063	1.68	0.000012				
0.051	0.000053						

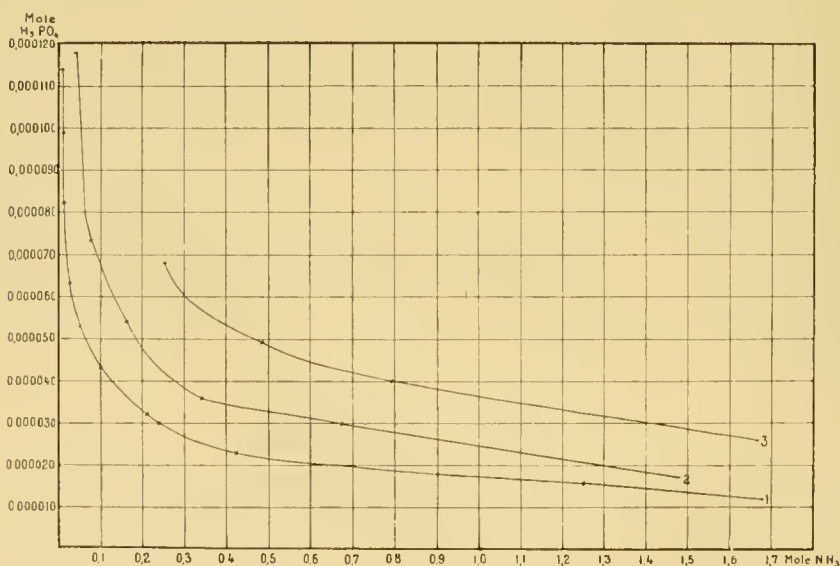


Fig. 1.

Wie man sieht, verringert sich die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats bei zunehmender Ammoniakkonzentration, zuerst sehr schnell, bei grösseren Ammoniakkonzentrationen aber recht langsam, und die Löslichkeit in der als

Waschflüssigkeit allgemein verwendeten 2·5% Ammoniaklösung entspricht ungefähr 0·001 g. P_2O_5 pro Liter, eine Löslichkeit, die man wohl vernachlässigen kann. Bei Gegenwart von Chlorammonium, das ja die elektrolytische Dissoziation des Ammoniumhydroxyds vermindert, vergrössert sich die Löslichkeit; sicherlich wird sie jedoch bei noch grösseren Ammoniakkonzentrationen kleiner als in reinen Ammoniaklösungen von entsprechender Stärke.

Weil das Salz von neutralen Lösungen hydrolytisch zersetzt wird, ist die Angabe W. OSTWALD's¹²¹⁾, dass eine Chlorammoniumlösung eine bessere Waschflüssigkeit als Ammoniaklösung sei, nicht zutreffend.

Versuche mit Zusatz von Magnesiumchlorid lassen sich nur unter gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorammonium bewerkstelligen, und es ist eine allgemein anerkannte und theoretisch wohlbegründete Tatsache, dass die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in solchem Falle sehr vermindert wird. Nur einen Versuch dieser Art habe ich mit einer Lösung ausgeführt, die als Mole in einem Liter 0·1 NH_4Cl , 0·36 NH_3 und 0·0025 $MgCl_2$ enthielt. Es liess sich in 500 Cm.³ des Filtrats gar keine Phosphorsäure nachweisen, während die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats ohne Zusatz von Magnesiumchlorid 0·000035 Mole im Liter beträgt, welches 0·0025 g. P_2O_5 entspricht.

Diese Versuche sind nicht bei konstanter Temperatur ausgeführt, und die Genauigkeit kann deshalb keine allzu grosse sein; besonders habe ich die Auffassung, dass bei Gegenwart von Chlorammonium der Temperatureinfluss recht beträchtlich ist, und demnach sind sie zur Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse kaum geeignet; sie geben jedoch in qualitativer Hinsicht ein anschauliches Bild der Wirkung der Hydroxylionenkonzentrationen auf ein hydrolytisch zersetzbares Salz.

2. Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumchloridlösungen bei dem Kochpunkt des Wassers.

Wegen der Fällbarkeit des Magnesiumhydroxyds durch Ammoniak hat es Bedeutung zu untersuchen, ob die Fällungsbedingungen bei den Phosphorsäurebestimmungen der Art sind, dass man der Gefahr ausgesetzt ist, dass das Magnesiumammoniumphosphat durch Magnesiumhydroxyd verunreinigt werde.

Die Untersuchungen sind folgendermassen bewerkstelligt: Bei konstantem Gesamtvolum wurden bekannte Mengen von Magnesiumchlorid und Chlorammonium mit verschiedenen Ammoniakmengen im Wasserbad erhitzt, und es wurde beobachtet, bei welcher Ammoniakkonzentration sich die Flüssigkeit trübte.

Die in den Tabellen angeführten Konzentrationszahlen sind als Mole pro Liter angegeben, und die das Ammoniak betreffenden Zahlen geben das Maximum an, welches zugesetzt werden konnte, ohne Trübung zu erzeugen.

I. Die Versuchslösungen wurden während 5 Minuten in offenen Reagenzgläsern erhitzt.

	0.012 MgCl ₂	0.023 MgCl ₂	0.046 MgCl ₂	0.093 MgCl ₂
0.012 NH ₄ Cl	0.08 NH ₃ (0.53)	0.05 NH ₃ (0.40)	0.04 NH ₃ (0.51)	0.03 NH ₃ (0.58)
0.024 NH ₄ Cl	0.11 NH ₃ (0.48)	0.08 NH ₃ (0.51)	0.05 NH ₃ (0.40)
0.049 NH ₄ Cl	0.16 NH ₃ (0.49)	0.14 NH ₃ (0.76)
0.098 NH ₄ Cl	0.30 NH ₃ (0.43)	0.23 NH ₃ (0.51)
0.196 NH ₄ Cl	0.69 NH ₃ (0.57)	0.42 NH ₃ (0.43)

II. Die Versuchslösungen wurden bis 15 Minuten in bedeckten Reagenzgläsern erhitzt und auch nach 5 und 10 Minuten beobachtet.

	0.006 MgCl ₂	0.012 MgCl ₂	0.025 MgCl ₂	0.050 MgCl ₂	0.100 MgCl ₂	0.200 MgCl ₂
0.0025 NH ₄ Cl	...	0.020 NH ₃ (0.77)	0.015 NH ₃ (0.90)	0.011 NH ₃ (0.97)	0.008 NH ₃ (1.02)	0.008 NH ₃ (2.05)
0.005 NH ₄ Cl	0.049 NH ₃ (0.58)	0.034 NH ₃ (0.55)	0.025 NH ₃ (0.62)	0.018 NH ₃ (0.65)	0.013 NH ₃ (0.68)	0.011 NH ₃ (0.97)
0.010 NH ₄ Cl	...	0.061 NH ₃ (0.45)	0.044 NH ₃ (0.48)	0.031 NH ₃ (0.48)	0.025 NH ₃ (0.62)	0.019 NH ₃ (0.72)
0.020 NH ₄ Cl	0.046 NH ₃ (0.53)	0.036 NH ₃ (0.65)
0.040 NH ₄ Cl	0.065 NH ₃ (0.53)

III. Die Versuchslösungen wurden im Luftbad bis 5 Stunden in fast gefüllten, dicht verschlossenen, umgekehrt gestellten Flaschen mit Glasstöpseln erhitzt und jede Stunde beobachtet.

	0.006 MgCl ₂	0.012 MgCl ₂	0.025 MgCl ₂	0.050 MgCl ₂	0.100 MgCl ₂	0.200 MgCl ₂
0.0025 NH ₄ Cl	...	0.0185 NH ₃ (0.66)	0.0115 NH ₃ (0.53)	0.0095 NH ₃ (0.72)
0.005 NH ₄ Cl	0.0435 NH ₃ (0.45)	0.0335 NH ₃ (0.54)	0.0235 NH ₃ (0.55)	0.0140 NH ₃ (0.39)	0.0085 NH ₃ (0.29)	...
0.010 NH ₄ Cl	0.0420 NH ₃ (0.44)	0.0300 NH ₃ (0.45)	0.0175 NH ₃ (0.31)	0.0095 NH ₃ (0.18)
0.020 NH ₄ Cl	0.0555 NH ₃ (0.39)	0.0315 NH ₃ (0.25)	0.0175 NH ₃ (0.15)
0.040 NH ₄ Cl	0.0515 NH ₃ (0.17)	0.0305 NH ₃ (0.12)

Zur Erreichung konstanter Temperatur der Versuchslösungen (c. 98°) waren beim Erhitzen im Wasserbad 3 bis 4 Minuten erforderlich.

Das Trüben der Lösungen trat mitunter langsam ein, was vielleicht von Übersättigung herrührt; die angeführten Zahlen sind diejenigen, die nach voller Erhitzungsdauer gefunden sind. Die Nichtübereinstimmungen der drei Versuchsserien stehen vielleicht zum Teil mit dieser Erscheinung in Verbindung, grösstenteils rühren sie aber sicherlich von der Verflüchtigung verschiedener Ammoniakmengen her.

Eine weitergehende Änderung der Konzentrationen nach den verschiedenen Richtungen war nicht möglich, weil sich die Ergebnisse bei Wiederholung als all zu schwankend erwiesen.

Früher hat I. M. Lovén⁽²²⁾ ähnliche Gleichgewichtsmessungen bei niedriger Temperatur ausgeführt, jedoch nach einem anderen Verfahren, das ich wegen der grossen Flüchtigkeit des Ammoniaks bei höheren Temperaturen nicht benutzen konnte.

Die Gleichgewichtsreaktion lässt sich folgendermassen ausdrücken:



Nach der Massenwirkungstheorie gilt als erste Annäherung, unter der Voraussetzung, dass das Ammoniumhydroxyd gar nicht und die Chloride völlig dissoziiert sind, und wenn die Wirkung des Magnesiumhydroxyds seiner Schwerlöslichkeit wegen als konstant gesetzt wird:

$$\frac{\text{Konz: Mg}^{++} \times \text{Konz: NH}_4\text{OH}^2}{\text{Konz: NH}_4^+} = \text{Konstant.}$$

In den Tabellen sind diese Zahlen in Klammern neben den Molenzahlen des Ammoniaks angeführt.

Beobachtet man diese Zahlen, zeigt es sich, dass in der Tabelle I kein regelmässiger Gang der Konstanten zu ersehen ist. Die Zahlen sind zwar recht erheblichen Schwankungen unterworfen, jedoch ohne eine bestimmte Tendenz zu zeigen. Anders steht es mit den Zahlen der Tabellen II und III. Hier finden wir bei zunehmender Chlorammoniumkonzentration eine ausgesprochene Neigung zum Abnehmen der Konstanten, und in der Tabelle II ist bei zunehmender Magnesiumchloridkonzentration ein Steigern der Konstanten wahrzunehmen. In der Tabelle III sehen wir dagegen vielmehr ein Sinken der Konstanten bei steigender Magnesiumchloridkonzentration, besonders bei den grossen Magnesiumkonzentrationen.

Vergleichen wir die Zahlen Lovéns mit den meinigen, ergibt sich merkwürdigerweise, dass die Zahlen der Konstanten bei niedriger Temperatur innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die sich erwarten lassen, eine unverkennbare Übereinstimmung mit den meinigen zeigen, die bei höherer Temperatur gefunden sind.

Die 7 von Lovén mit Magnesiumchloridlösungen angestellten Versuche geben nämlich (wie oben berechnet) die folgenden Konstanten:

MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ OH	Konstant
0.03762	0.00655	0.0189	0.31
0.03746	0.00615	0.0193	0.37
0.02336	0.0095	0.0114	0.44
0.02190	0.0115	0.0394	0.26
0.01865	0.0479	0.2209	0.40
0.00849	0.0101	0.0662	0.36
0.008415	0.0105	0.0658	0.33

Von diesen Versuchen liegen die vier ersten innerhalb der Grenzen meiner Versuchszahlen, und sie sind jedenfalls der Grössenordnung nach mit den meinigen übereinstimmend. Hieraus muss man folgern, dass die Verschiebungen der Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds und der Dissoziationsgrade der gelösten Stoffe bei Variationen in der Temperatur von solcher Art sind, dass sie sich einigermaßen ausgleichen.

Wenn sowohl die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds in Wasser als die Dissoziationsgrade der Chloride bekannt wären, liesse sich der Dissoziationsgrad des Ammoniumhydroxyds berechnen, wie es H. MORSE¹²³⁾ in einem analogen Falle ausgeführt hat. Er hat nämlich das Gleichgewicht zwischen Silbernitrat und Merkurichlorid bei Gegenwart von Merkurinitrat untersucht, woraus sich der Dissoziationsgrad des Merkurichlorids berechnen lässt, und dieses entspricht dem Gleichgewicht zwischen Magnesiumchlorid und Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium.

Nun sind zwar die Dissoziationsgrade der Chloride genügend genau festgestellt, über die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds im siedenden Wasser aber sind die Angaben unter sich so abweichend^{122a)}, und auch meine Bemühungen, dieselbe festzustellen, gaben so schwankende Zahlen, dass ich auf eine solche Berechnung auf der vorliegenden Grundlage verzichte.

Die praktische Bedeutung dieser Untersuchungen für die vorliegende Arbeit liegt besonders in der Tabelle I, auf welche ich später Gelegenheit finden werde zurückzukommen.

3. Fällung der Phosphorsäure aus kalter Lösung.

a. Direkte Fällung.

Diese Versuchsreihe wurde so ausgeführt, dass 50 Cm.³ der Phosphorsalzlösung mittels 15 oder 30 Cm.³ der ammoniakalischen Magnesiumlösung gefällt wurden, mit oder ohne weiteren Zusatz von 4·6 g. Ammoniak oder von 10 g. Chlorammonium. Das Gesamtvolum betrug 100 Cm.³, und die Niederschläge wurden nach Stehen über Nacht abfiltriert.

Auf 1 Mol H₃PO₄ betrug das Volum 35 l., und die Konzentrationen waren (siehe III, E, Seite 19):

NH ₃	NH ₄ Cl	0·1 MgCl ₂		1·8 MgCl ₂	
		l. Z.	s. Z.	l. Z.	s. Z.
7	7	0·9940	0·9987
		0·9987	1·0019		
			1·0025		
	72	0·9840	0·9978
15	14	0·9962	1·0019
	79	0·9840	1·0025
101	7	0·9925	1·0066
109	14	0·9956	1·0035
					1·0044
					1·0066

Man sieht deutlich, dass die Ergebnisse bei dieser im Allgemeinen als recht sicher betrachteten Methode sehr variierend sind, indem auch Versuche, die auf genau dieselbe Weise ausgeführt sind, unter sich nicht stimmen. Weiter beeinflusst die Geschwindigkeit, mit welcher die Magnesiumlösung zugesetzt wird, die Resultate zu beträchtlich, als dass die Methode als einigermaßen zuverlässig angesehen werden könnte. Besonders erhält man die niedrigsten Werte beim langsamen Versetzen mit der Magnesiumlösung, wenn viel Chlorammonium gegenwärtig ist, und die höchsten beim schnellen Zusatz in stark ammoniakalischer Lösung.

b. Nach Lösung des Ammoniumphosphomolybdats in Ammoniak.

a. Ohne Abstumpfen des Ammoniaks.

Nach der von B. PEITSCH, W. ROHN und P. WAGNER⁹⁸⁾ vorgeschlagenen Methode verfährt man so, dass der Molybdänniederschlag (mit 0.1 bis 0.15 g. P_2O_5), in 100 Cm.³ einer 2.5 prozentigen Ammoniaklösung gelöst, mit 15 Cm.³ der Magnesiumlösung (tropfenweise zugesetzt) gefällt wird. Später haben C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ das Verfahren dahin geändert, dass für 0.1 bis 0.2 g. P_2O_5 75 Cm.³ der Ammoniaklösung und auf je 0.1 g. P_2O_5 10 Cm.³ der Magnesiumlösung in Verwendung kommen.

Ich habe bei den ohne Abstumpfung ausgeführten Versuchen die verschiedenen Faktoren etwas variiert, und ausserdem sind noch Versuche nach dem Verfahren R. FRESENIUS^{3b)} (Seite 21) angestellt; weil sowohl die Fällungsbedingungen als die Ergebnisse denen der WAGNER'schen Methoden entsprechen, werden sie hier angeführt.

Die Niederschläge wurden nach Stehen über Nacht abfiltriert und zuletzt der Gebläsehitze ausgesetzt, jedoch mit Ausnahme des Versuchs Nr. 2, wo nur der Bunsenbrenner benutzt wurde. Nur dieser Niederschlag war nach dem Glühen in warmer, konzentrierter Salzsäure völlig löslich, die übrigen liessen einen Rückstand nach, der, wie sogleich gezeigt werden soll, aus Magnesiummetaphosphat bestand. Dagegen enthielten die Niederschläge nur Spuren von Molybdänsäure.

In fünf der Versuche wurden die Gewichte dieser unlöslichen Rückstände sowie auch die Magnesiummengen in den salzsäuren Lösungen (nach III, B, 1, Seite 16) ermittelt, woraus sich die Phosphorsäuremengen auf indirekte Weise berechnen lassen.

Auf 1 Mol H_3PO_4 waren $12(NH_4)_2MoO_4$ gegenwärtig, und übrigens stellten sich die Verhältnisse, wie umstehend gezeigt.

Die ersten 7 Versuche sind ohne Abstumpfung, die beiden letzten nach Abstumpfung mit darauf folgender Ammoniakzugabe ausgeführt, I und II geben die entsprechenden Konzentrationen nach den beiden WAGNER'schen Modifikationen an; nach dem Verfahren R. FRESENIUS' wie auch bei Nr. 9 lassen sich, weil die zugesetzte Salzsäuremenge nicht bekannt ist, die Konzentrationen des Chlorammoniums und des Ammoniaks nicht berechnen.

Es ergibt sich, dass man bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach diesen Methoden zu niedrige Werte findet, und dass die Ursache in der Bildung ver-

Nr.	MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Volum	Gefundene Phosphorsäure			
					Aus dem Gewicht des Magnesium- niederschlags	Auf indirekte Weise		
						Im Rückstand	In der Lösung	Gesamt
1	0·4	9	18	35	0·9909
2	0·4	9	32	40	0·9900	0	0·9985	0·9985
3	0·4	9	25	35	0·9894
4	0·4	9	23	35	0·9872
5	0·4	9	33	35	0·9869	0·0064	0·9862	0·9926
6	0·4	9	34	40	0·9856	0·0270	0·9691	0·9961
7	0·4	9	25	35	0·9847
8	0·4	19	15	21	0·9810	0·0300	0·9646	0·9946
9	0·9	41	0·9755	0·1081	0·8870	0·9951
1	0·9	11	51	53
11	0·9	11	25	33

schiedener Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ zu suchen ist. Dieses Salz geht nämlich durch Glühen in $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ über, das ja ein geringeres Gewicht hat als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, und es wird nach Glühen über dem Gebläse in Salzsäure unlöslich. Das Metaphosphat kann durch lange dauerndes Glühen über dem Gebläse noch weiter in Pyrophosphat bei Verflüchtigung von Phosphorsäureanhydrid zerlegt werden, und hierdurch erklärt sich, dass ich auch auf indirekte Weise etwas zu niedrige Zahlen gefunden habe, jedoch mit Ausnahme des Versuchs Nr. 2, wo das Gebläseglühen nicht benutzt wurde.

Ich habe keinen Versuch mit dem von C. NEUBAUER (A, 8, Seite 23) vorgeschlagenen Glühen über dem Gebläse bis zu völlig konstantem Gewicht angestellt, weil dieses Verfahren zu zeitraubend ist, um praktische Anwendung in den Handelslaboratorien zu finden; ferner sind die Korrektionszahlen NEUBAUER's sowohl nach dem unregelmässigen Gang seiner Kurve als nach den Versuchen C. MEINEKE's (A, 10, Seite 23) fraglich, wie Korrektionsmethoden überhaupt etwas fraglich sind.

Um die Zusammensetzung des in Salzsäure unlöslichen Rückstands zu ermitteln, wurde dieser mit Kalium-Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und der unlösliche Teil in Salzsäure gelöst. Die beiden Lösungen wurden mit Ammoniak versetzt, und falls sich hierbei ein wenig Magnesiumammoniumphosphat ausfällte, wurde dasselbe abfiltriert. Ausserdem wurde die Phosphorsäure in der wässerigen und das Magnesium in der salzsauren Lösung gefällt, während das Gewicht des ersten Niederschlags zu den beiden addiert wurde.

Es wurden so die folgenden Mengen Magnesiumpyrophosphat gefunden:

Nr.	Magnesium- bestimmung	Phosphorsäure- bestimmung	Verhältnis Mg : P
1	0.0215 g.	0.0395 g.	0.54
2	0.0116 g.	0.0236 g.	0.49

In Betracht der kleinen Gewichtsmengen genügt diese Übereinstimmung mit dem Verhältnis 0.5, welches der Verbindung $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ entspricht.

Auf andere Weise schliesst diese Methode auch eine Gefahr in sich, und zwar wenn es sich um die Bestimmung geringer Mengen Phosphorsäure handelt; denn beim Lösen kleiner Molybdänniederschläge in 100 C^m.³ 2.5 proz. Ammoniak genügen die vorhandenen Ammoniumsalze nicht, um zu hindern, dass sich etwas Magnesiumhydroxyd fällt, und die gefundenen Zahlen können mehrfach zu hoch ausfallen. Dieses habe ich schon längst bei Weinanalysen beobachtet, und ich erwähne nur dieses Verhältnis der Vollständigkeit halber; zugleich hebe ich hervor, dass die allgemein benutzte Magnesiumlösung sich nicht mit der Ammoniakwaschflüssigkeit mischen lässt, ohne getrübt zu werden.

β. Nach Abstumpfen des Ammoniaks mit Salzsäure.

Bei Verwendung dieser Methode kommt noch ein Faktor hinzu, der von Belang ist, nämlich die Salzsäuremenge, mit welcher man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags versetzt. Wird mit Salzsäure übersättigt, ist der Ammoniakgehalt der Magnesiumlösung zur Fällung des Magnesiumammoniumphosphats nicht hinreichend, und der Niederschlag entsteht unter ganz anderen Konzentrationsverhältnissen, als wenn er während des Zutropfens der Magnesiumlösung entsteht.

Beim Glühen über dem Gebläse sieht man bisweilen weisse Dämpfe aus dem Tiegel aufsteigen; es ist wohl ein saures Ammoniummolybdat, welches mitgefällt worden ist; aber auch Magnesiummolybdat findet sich immer im Niederschlag, und weil ferner eine Neigung vorhanden ist, etwas Trimagnesiumphosphat zu bilden, findet man zu hohe Zahlen. Ich habe einige der gewogenen Magnesiumniederschläge analysiert; sie sind immer in Salzsäure völlig löslich, geben aber mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Molybdänsulfid, dessen Gewicht ich bestimmt habe, sowie im Filtrat bisweilen die Magnesiummenge. Als Differenz ergibt sich die Menge des Phosphorsäureanhydrids.

In dieser Versuchsreihe habe ich weder die Salzsäuremenge noch das Volum gemessen, und somit kann nur der Magnesiumüberschuss angegeben werden. Jedoch ist der Versuch Nr. 1 ausgenommen, der wie der Versuch Nr. 8 in der Tabelle

Seite 32 angestellt ist; es wurde mit derselben Menge Salzsäure versetzt, aber das Ammoniak und die Magnesiumlösung wurden in umgekehrter Reihenfolge zugesetzt. Diese Abweichung im Verfahren beeinflusst die Ergebnisse sehr augenfällig; denn dort wurden 0·9840, hier 1·0028 gefunden.

Übrigens waren die Ergebnisse:

Nr.	Mg Cl ₂	Gefundene Phosphorsäure		Molybdän- säure im Niederschlag
		Aus dem Gewicht des Magnesium- niederschlags	Als Differenz	
1	0·4	1·0028	0·9990	0·0029
2	0·4	1·0035
3	0·4	1·0044	0·9961	0·0070
4	0·4	1·0050
5	0·4	1·0066	0·9995	0·0070
6	0·4	1·0066	...	0·0065
7	1·8	1·0075
8	1·8	1·0144	...	0·0044
9	0·4	1·0150	1·0024	0·0090
10	0·9	1·0254	0·9995	0·0143

Weil es sich aus diesen beiden Versuchsreihen ergab, dass man bei Fällung der Phosphorsäure aus ammoniakalischer Lösung zu niedrige, aus ungefähr neutraler dagegen zu hohe Werte findet, lag es nahe zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, durch Zusatz von Indikatoren einen Neutralisationspunkt zu treffen, wo das Salz mit richtiger Zusammensetzung gefällt werde.

Als Indikatoren wurden Phenolphthaleïn und Rosolsäure gewählt, weil sie, wenn Ammoniumverbindungen gegenwärtig sind, verschiedene Übergangspunkte aufzeigen, und statt der gewöhnlichen, ammoniakalischen Magnesiumlösung wurden ferner 10 Cm.³ einer 10-prozentigen Magnesiumchloridlösung benutzt. Auch hier kann nur der Magnesiumüberschuss angegeben werden.

Der Befund ergibt sich aus der umstehenden Tabelle.

Wie man sieht, entsprechen diese Versuche durchaus den früheren; denn Nr. 1 und 2 sind zu ammoniakalisch gewesen und haben $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ enthalten, die übrigen waren zu stark neutralisiert und enthielten alle Magnesiummolybdat und die beiden letzten zugleich $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Die Magnesiummengen der Niederschläge wurden nicht ermittelt.

Folgende Versuche, die mit gemessenen Mengen aller angewandten Stoffe ausgeführt sind, gestatten eine Berechnung der Konzentrationen auf allen Stadien.

Ich verfuhr so, dass drei Phosphorsalzlösungen mit einer ammoniakalischen Ammoniummolybdatlösung gemischt wurden; dann wurde die eine Flüssigkeit mit so viel Salzsäure versetzt, als sie eben vertragen konnte, ohne bleibend getrübt zu werden, zu den anderen wurden nur bzw. drei Viertel und die Hälfte dieser Menge

Nr.	Mit Salzsäure versetzt bis	Gefällt mit	Mg Cl ₂	Die aus den Gew. der Mg-niederschläge gefundene H ₃ PO ₄	In den Niederschlägen	
					H ₃ PO ₄ als Mg (PO ₃) ₂	Mo O ₃
1	Phenolphthalein eine kaum wahrnehmbare rote Farbe gab.	15 Cm. ³ Magnesiumlösung	0·4	0·9850	0·0211	unwägbar
2	Phenolphthalein farblos, Rosolsäure rot war.	do.	0·4	0·9856	0·0207	unwägbar
3	Phenolphthalein hellrot war.	Magnesiumlösung, die mit Salzsäure bis Hellrotfärbung Phenolphthaleins versetzt war	0·4	1·0035	unwägbar	0·0034
4	Phenolphthalein farblos war.	Magnesiumchlorid	0·7	1·0044	unwägbar	0·0044
5	Rosolsäure rötlich war.	15 Cm. ³ Magnesiumlösung u. danach 10 Cm. ³ starker Ammoniaklösung	0·4	1·0110	unwägbar	0·0056
6	Phenolphthalein sehr schwach rot war.	Magnesiumchlorid	0·7	1·0150	unwägbar	0·0082

Salzsäure benutzt; sodann wurden die Flüssigkeiten wie gewöhnlich mit 20 Cm.³ ammoniakalischer Magnesiumlösung und 25 Cm.³ einer 5-prozentigen Ammoniaklösung langsam versetzt und nach zwei Stunden filtriert.

Der Versuch Nr. I hielt sich bis zum Zusatz der Ammoniaklösung völlig klar, die anderen gaben Niederschläge mit der Magnesiumlösung.

Auf 1 H₃PO₄ fanden sich 12(NH₄)₂MoO₄, und der Magnesiumüberschuss betrug 0·9 Mole.

	Volum, Liter	I	II	III
Bei Beginn des Magnesiumzusatzes	35	31 NH ₄ Cl 13 H Cl	31 NH ₄ Cl 2 H Cl	22 NH ₄ Cl 9 NH ₃
Nach dem Zusatz der Magnesiumlösung	42	50 NH ₄ Cl 3 H Cl	42 NH ₄ Cl 8 NH ₃	31 NH ₄ Cl 19 NH ₃
Nach dem Zusatz der Ammoniaklösung	50	53 NH ₄ Cl 22 NH ₃	42 NH ₄ Cl 33 NH ₃	31 NH ₄ Cl 44 NH ₃
Gefundene Phosphorsäure.....		1·0213	1·0075	0·9919

Diese Versuche erweisen wie die vorigen, dass die Neutralitätsverhältnisse die Zusammensetzung der Niederschläge in hohem Grade beeinflussen.

Zusammengefasst haben diese Fällungsversuche gezeigt, dass die Verbindung MgNH₄PO₄ nie so rein ausfällt, dass man die Nebenreaktionen vernachlässigen kann, und ferner, dass es von den Konzentrationen der in der Lösung vorhandenen Stoffe abhängig ist, welche anderen schwerlöslichen Salze mitgefällt werden.

1. Ist die Flüssigkeit ammoniakalisch, bildet sich der Niederschlag sogleich und ist von variierenden Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ verunreinigt, wodurch das Ergebnis zu niedrig wird.

2. Ist die Flüssigkeit beim Beginn der Fällung ungefähr neutral, ist ein Magnesiummolybdat oder vielleicht ein Magnesiumammoniummolybdat geneigt sich auszufällen, und ausserdem fällt sich bisweilen etwas $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Während das Ammoniummolybdat beim Glühen über dem Gebläse verflüchtigt wird, erhöhen die beiden anderen Verunreinigungen das Ergebnis.

H. NEUBAUER^{100c)} hat ähnliche Schlüsse aus seinen Versuchen gezogen; er hat jedoch nicht auf die Molybdänsäure, deren Gegenwart er auch konstatiert hat, Rücksicht genommen.

Jüngst hat K. K. JÄRVINEN²⁶⁹⁾ eine Methode veröffentlicht, deren Prinzip ist, die schwach ammoniakalische Phosphatlösung in eine neutrale Magnesiumlösung einzutropfen, wonach erst mit sehr verdünnter und danach mit $\frac{1}{3}$ Volum 10%-iger Ammoniaklösung versetzt wird.

Es war mir sogleich einleuchtend, dass die Angabe des Autors über die zur Verwendung kommende Magnesiummenge unkorrekt war, weil sich nach den Versuchen B, 2, Seite 27 bei Verwendung der vorgeschriebenen Menge Magnesiumchlorid etwas Magnesiumhydroxyd ausfällen musste, und ich teilte Herrn JÄRVINEN dieses mit.

Er antwortete, dass die Magnesiumlösung statt 102 g. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nur 51 g. pro Liter enthalten darf.

Mit dieser Lösung habe ich einige Versuche angestellt, die die folgenden Zahlen ergaben:

Die Phosphatlösung enthielt	Gefundene Phosphorsäure
$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$	0.9994
$\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$	1.0022 und 1.0044
$\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3$	1.0050 — 1.0041

Bei Gegenwart von $12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ und mehr oder weniger stark neutralisiert wurde gefunden bzw.

1.0182 H_3PO_4 mit 0.0104 MoO_3 im Niederschlag	
1.0157 — — 0.0044 — —	

Die Methode gibt somit durchgehends zu hohe und schwankende Ergebnisse, und bei Gegenwart von Ammoniummolybdat fällt sich zugleich Magnesiummolybdat ebenso wie bei den früheren Versuchen mit kalter Fällung.

c. Volumetrische Bestimmungen.

Von den vorgeschlagenen Titrationsmethoden habe ich nur mit dem jodometrischen Verfahren A. CHRISTENSENS⁵¹⁾ einige Versuche angestellt; die Uranmethode

besitzt kaum eine solche Genauigkeit, dass sie heut zu Tage ausser bei Betriebsanalysen Verwendung findet, die alkalimetrischen Methoden sind wegen des unscharfen Übergangs auch nicht genügend genau, bei der Titration des abdestillierten Ammoniaks beeinflusst eine fehlerhafte Zusammensetzung des Magnesiumniederschlags die Ergebnisse weit mehr als bei der Gewichtsmethode, und ferner ist es bei Benutzung eines Tiegels mit Platinschwammfilter so leicht, das Gewicht des ausgewaschenen Magnesiumniederschlags zu ermitteln, dass ein Titrationsverfahren nur in der fehlerhaften Zusammensetzung des Niederschlags eine Berechtigung finden könnte; diesen Übelstand meine ich aber beseitigt zu haben, was im folgenden Abschnitt (4, Seite 39) nachgewiesen werden soll.

Die Methode A. CHRISTENSEN'S (A, 14, S. 24) fusst auf dem Vorgang zwischen freier Säure, Kaliumjodid und Kaliumbromat, der gleichwie der bekannte zwischen Säure, Kaliumjodid und Kaliumjodat, nur bedeutend langsamer, erfolgen soll, und er lässt sich durch die folgende Formel ausdrücken:



Ist ein normales oder ein sekundäres Phosphat gegenwärtig, wird die Wasserstoffionen-Konzentration erniedrigt, weil nur eins der Wasserstoffatome der dreibasischen Phosphorsäure als Ion abgespalten werden soll und deshalb im obgenannten Sinne reagiert.

Somit $\text{PO}_4''' + 2\text{H}' = \text{H}_2\text{PO}_4'$ oder $\text{HPO}_4'' + \text{H}' = \text{H}_2\text{PO}_4'$.

Löst man Magnesiumammoniumphosphat in 0.1 n. Säure und versetzt mit Kaliumbromat und Kaliumjodid, muss das freigemachte Jod folglich bei steigendem Phosphatgehalt abnehmen. Theoretisch ist die Methode nicht einwandfrei, denn es sind wie bekannt in der Lösung eines primären Phosphats Wasserstoffionen in nachweisbaren Mengen vorhanden, sie reagiert ja auf blauem Lackmuspapier deutlich saner und macht aus Kaliumjodat und Kaliumjodid Jod frei. Dasselbe ist ebenfalls dem Kaliumbromat und Kaliumjodid gegenüber der Fall, der Vorgang geht somit über den Punkt hinaus, der dem primären Salze entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gewiss sehr klein, nicht aber so klein, dass man von einem Gleichgewicht sprechen darf. Dieses geht aus den folgenden drei Versuchen hervor, bei welchen Phosphorsalzlösungen bei 33° unter den gleichen Konzentrationsverhältnissen Thiosulfatmengen verbrauchten,

	die nach 45 Minuten	1.151
—	24 Stunden	0.990
—	48 —	0.990

der zugesetzten Phosphorsäure entsprachen.

Um ganz sicher zu gehen, habe ich ausserdem Versuche mit wässrigen Lösungen von Monokaliumphosphat (siehe III, A, Seite 15) angestellt, und auch in

diesem Falle wurde Jod freigemacht in Mengen, die nach Konzentration, Zeit und Temperatur variierten, obschon gar kein freies Jod entstehen sollte.

Ich gebe hier die angestellten Versuche an, die mit 0.25 g. des Monokaliumphosphats ausgeführt wurden, indem ich im Voraus bemerke, dass das Jodkalium weder mit dem Kaliumbromat noch mit dem Phosphat mehr als eine Spur von freiem Jod gab.

Die Ergebnisse waren auf 1 Mol Monokaliumphosphat:

Nr.	Volum	Stehen, Stunden	Temperatur	Die dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Verbrauch entspr. Mole freie H_3PO_4
{ 1	54	0.5	50°	0.008
{ 2	54	24	18°	0.022
{ 3	100	48	18°	0.011
{ 4	60	144	18°	0.046
{ 5	16	48	18°	0.103

Der Zweck der obenstehenden Untersuchungen war der, die theoretische Grundlage der Methode zu beleuchten, und deshalb habe ich nicht die vom Autor angegebenen Zeit-, Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse beibehalten.

Die folgenden Versuche sind mit Phosphorsalzlösungen nach der Vorschrift ausgeführt, die Titrations wurden nach Stehen über Nacht (ungefähr 20 Stunden) vorgenommen, und als Einheit wurde wie gewöhnlich 1 Mol Phosphorsäure gewählt.

Mole H_2SO_4 zugesetzt	Temperatur	Volum		
		38 Liter	77 Liter	154 Liter
0.70	{ 19°	1.0005	1.0015	1.0223
	{ 8°	1.0075	1.0085	1.0275
1.20	{ 10—15°	1.0148
0.87		...	1.0113	1.0292

Wie ersichtlich haben die zwei ersten Versuche — aber auch nur diese — gute Resultate gegeben, die anderen sind alle zu hoch ausgefallen, d. h. die Reaktion ist nicht völlig beendet; hieraus lässt sich folgern, dass die Methode unter geeigneten Bedingungen Werte geben kann, die der Wahrheit nahe liegen. Andererseits erscheint es aber notwendig, die Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen zu messen, um die Genauigkeit der Methode sicher zu erforschen, wie es auch von Interesse und Bedeutung wäre, ausfindig zu machen, nach welcher Reaktionsordnung der Vorgang stattfindet. Bevor solche systematische Untersuchungen vorliegen, darf ich die Methode nicht als zuverlässig erachten, und ich verwende lieber, wenn die Ansprüche auf Genauigkeit

nicht zu gross sind, eine azidimetrische Titration mittels Methylorange oder Jodeosins; denn diese Methode ist theoretisch einwandfreier.

4. Fällung der Phosphorsäure aus heisser Lösung.

a. Allgemeines.

Alle meine bisher mitgeteilten Versuche haben eigentlich nur erwiesen, dass man an die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmungen in ihrer jetzigen Ausführung keine grosse Ansprüche stellen darf, was um so mehr bedauernswert ist, als Analysen nach diesen im Allgemeinen mit recht bedeutendem Vertrauen aufgenommenen Methoden oft als Grundlage der Wertbestimmung grosser Parteen von Phosphaten benutzt werden.

Ich hielt es aber für hoffnungslos, mit diesen Methoden weiter zu arbeiten, versuchte dagegen die Fällungsbedingungen zu ändern und wählte den Einfluss einer Temperatursteigerung auf die Ergebnisse zu studieren. Die ersten Resultate waren sehr befriedigend, indem ich, durch ganz einfache Fällung der ammoniakalischen, nicht mit Salzsäure neutralisierten Lösung des Molybdänniederschlags mittels der ammoniakalischen Magnesiumlösung nach Erwärmung, bis eben einige Dampfblasen vom Boden der Kochflasche in die Höhe stiegen, die Zahlen 0.9994 und 1.0010 erhielt. Als ich aber später die Versuche wiederholte, war es mir nicht immer möglich, genaue Zahlen zu erreichen, durchgängig waren sie vielmehr zu hoch; deswegen griff ich die Aufgabe rationell an, indem ich die Versuche unter genauer Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse sowie auch der übrigen Faktoren ausführte, deren Einfluss von Bedeutung sein konnte, wie der Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe und des Zeitverlaufs zwischen Fällung und Filtrieren. In einem Punkte wich ich jedoch vom üblichen Verfahren ab, indem die ganze Ammoniak- und Chlorammoniummenge zu Anfang der Fällung mit Magnesiumchlorid gegenwärtig war, während sonst alle drei Substanzen gleichzeitig hinzugefügt werden. Dass dieses aber ohne Belang ist, davon habe ich mich später überzeugt.

Bevor die Ergebnisse mitgeteilt werden, ist noch der Fällungsvorgang selbst zu beschreiben:

Versetzt man eine kochendheisse, ammoniakalische und ammoniumsalzhaltige Phosphorsäurelösung mit einer Magnesiumchloridlösung, fällt sich zuerst ein voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich allmählich in einen sehr dichten, kristallinen umwandelt. Wenn die Fällung langsam erfolgt, wie es bei sehr verdünnten Phosphorsäurelösungen oder bei sehr langsamem Zutropfen der Magnesiumlösung eintritt, kommt die amorphe Niederschlagform gar nicht zum Vorschein; versetzt man dagegen eine konzentrierte Phosphorsäurelösung schnell mit einem Magnesiumüberschuss, geht der voluminöse Niederschlag, besonders wenn man die Flüssigkeit nicht ununterbrochen schüttelt, sehr langsam in die dichte Form über. Dieses ist nur ein weiteres Beispiel der Tatsache, dass sich die beständigste, schwerlöslichste

— hier kristallinische — Form nicht sofort bildet, und dass die Löslichkeit einer Verbindung im Wasser grösser ist, als bei Gegenwart eines ihrer Ionen, weshalb die Umformung am schnellsten erfolgt, wenn die Magnesiumlösung langsam hinzugefügt wird. Auch die Ammoniakkonzentration beeinflusst in der gleichen Weise. Die kleinen Kristalle haften zwar an der Gefässwand; sie sind jedoch mittels einer Federfahne leicht loszumachen. Der pulverigen Beschaffenheit des Niederschlags wegen erfolgt das Auswaschen im Tiegel mit Platinschwammfilter sehr schnell und sicher, wie auch bei Verwendung von Papierfiltern das Verbrennen der Filterkohlen; bei kalter Fällung erhält man dagegen den Niederschlag als einen festen, unaufschlembaren Kuchen, der oft Filterkohlen einschliesst. Die Dichtigkeit des Niederschlags gestattet ferner das Arbeiten mit grösseren Mengen Phosphorsäure. Auch das aus heisser Lösung gefällte Magnesiumammoniumphosphat zeigt dieselbe Glüherscheinung, die zuerst von O. Popp¹²⁴⁾ beobachtet ist.

Das Glühen über dem Gebläse verursacht bei den richtig zusammengesetzten Niederschlägen Verluste, die höchstens einige Zehntel Milligramme betragen; bei Verwendung eines kräftigen Bunsenbrenners erreicht man eben so zuverlässige Resultate; ich habe jedoch in der Regel das Gebläse angewandt.

Noch soll erwähnt sein, dass die Niederschläge nur Spuren von Molybdänsäure enthalten.

b. Bei Nichtanwesenheit von Ammoniummolybdat.

Die Phosphorsalzlösung wurde in einer Kochflasche mit bekannten Mengen von Chlorammonium, Ammoniak und eventuell Wasser versetzt, die Flasche mit einem Uhrglas bedeckt, die Flüssigkeit bis zu eben eintretender Dampfblasenentwicklung erhitzt und die Magnesiumchloridlösung hinzugefügt. Während der Kühlung wurde die Flüssigkeit öfters geschüttelt.

Das Schema war vor dem Beginn der Versuche angefertigt, und wenn sich aus einer gefundenen Zahl schliessen liess, dass weitere Versuche zu hohe, zu niedrige oder richtige Werte geben mussten, wurden die entsprechenden Rubriken mit bzw. +, ÷ oder 0 ausgefüllt.

Die Zeiten von der Fällung bis zur Filtrierung, 4 und 24 Stunden, wurden gewählt, weil es ungefähr 4 Stunden dauert, ehe die Flüssigkeit die Temperatur der Umgebungen erreicht hat, und weil es üblich ist, den Niederschlag am nächsten Tage abzufiltrieren.

Die Ergebnisse waren, wie die umstehende Tabelle zeigt; das Gesamtvolum betrug 50 Liter.

Es ergibt sich, dass man die verschiedenen Faktoren recht bedeutend variieren kann und dennoch Resultate erhalten, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen liegen, die ich gewählt habe (0.9987—1.0013). Die starken Linien auf dem Schema geben diese Grenzen an. Man darf jedoch nicht einen allzu grossen Magnesiumüberschuss verwenden, besonders nicht bei grossen NH_3 - und kleinen NH_4Cl -Konzentrationen,

4-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	Mg Cl ₂	0·05	0·10	0·20	0·40	0·80	1·60	3·20
50	5	s. Z.	0·9984	0·9997	0	1·0013	+	+	+
	10	l. Z.	÷	0·9991	0	1·0000	1·0038	+	+
	20	s. Z.	0·9969	0·9984	0	0	1·0007	+	+
25	5	s. Z.	÷	÷	0	0	0	1·0019	+
	10	l. Z.	0·9991	0	0	0	1·0019	+	+
	20	s. Z.	0·9984	0·9991	0	0	0	1·0013	1·0060
12·5	5	s. Z.	0·9975	0	0	0	+	+	+
	10	l. Z.	÷	0·9991	0	0	1·0044	+	+
	20	s. Z.	÷	0	0	0	0	1·0019	+
5	5	s. Z.	0·9969	0·9975	1·0003	1·0000	1·0019	+	+
	10	l. Z.	÷	÷	1·0000	0	0·9997	1·0035	1·0188
	20	s. Z.	0·9972	0	0	0	0	0·9994	+
12·5	5	s. Z.	÷	÷	0	0	0	0·9987	1·0038
	10	l. Z.	÷	÷	0	0	0	0	1·0013
	20	s. Z.	÷	÷	0	0	0	0	0

24-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	Mg Cl ₂	0·05	0·10	0·20	0·40	0·80	1·60	3·20
50	5	s. Z.	0	1·0016	1·0025	+	+	+	+
	10	l. Z.	1·0003	0	0·9991	1·0013	+	+	+
	20	s. Z.	0	0	1·0010	1·0025	+	+	+
25	5	s. Z.	0	0	0	0	1·0031	+	+
	10	l. Z.	0	0	0	0	0·9987	+	1·0188
	20	s. Z.	0	0	0	0	0·9997	+	+
12·5	5	s. Z.	1·0000	0	1·0010	1·0022	+	+	+
	10	l. Z.	0·9997	0	0	0	+	+	+
	20	s. Z.	0	0	0	1·0013	1·0019	+	+
5	5	s. Z.	0·9997	0	0	0	1·0010	+	+
	10	l. Z.	0	0	0	0	0	1·0007	+
	20	s. Z.	0·9994	0	0	0	0	0·9987	1·0038
12·5	5	s. Z.	0·0975	1·0007	0	1·0019	1·0025	+	+
	10	l. Z.	÷	0·9997	0	1·0010	1·0019	+	+
	20	s. Z.	0·9984	0	0	0	1·0003	1·0028	+
12·5	5	s. Z.	÷	0	0	0	0	1·0013	+
	10	l. Z.	÷	0	0	0	0	1·0000	1·0047
	20	s. Z.	1·0013	0	0	0	0	0	1·0010

weil in solchem Falle die Ergebnisse zu hoch ausfallen. Dass dieses in der Bildung von etwas Trimagnesiumphosphat begründet ist, darauf deutet erstens der Einfluss der Geschwindigkeit des Magnesiumzusatzes hin, und ferner beweisen einige der Zahlen aus der Tabelle I (B, 2, Seite 28), dass eine Fällung von Magnesiumhydroxyd nicht zu erwarten ist in Fällen, wo hier die Zahlen zu hoch sind; denn auf 50 Liter umgerechnet trüben sich eben Mischungen von:

	Mg Cl ₂ →	2·3	4·6
	NH ₄ Cl		
	5	15·0 NH ₃	11·5 NH ₃
	10	34·5 NH ₃	21·0 NH ₃

Andererseits sind die Ergebnisse bei kleinem Magnesiumüberschuss, grossem Chlorammonium- und kleinem Ammoniakgehalt geneigt, zu niedrig zu werden. Um dieses noch deutlicher zu zeigen, sind hier noch zwei Versuche angeführt, die mit 0·2 Mg Cl₂-Überschuss, 78 NH₄ Cl und 50 bzw. 12·5 NH₃ ausgeführt wurden. Der erste ergab 1·0003, der zweite dagegen nur 0·9959. Dies ist ein weiteres Beispiel des Rückgangs der OH'-Konzentration bei Gegenwart vieler NH₄⁺-Ionen mit daraus folgender hydrolytischer Zersetzung des Magnesiumammoniumphosphats.

Die Verschiedenheiten zwischen den 4- und 24-stündigen Versuchen werden später (unter d) besprochen.

c. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung.

Ganz entsprechende Versuche führte ich mit kalten Flüssigkeiten aus, wobei solche gewählt wurden, die, wenn kochend gefällt, gute Resultate ergeben hatten.

Die Ergebnisse waren die folgenden, wobei das Gesamtvolum 50 Liter betrug:

Mg Cl ₂ →			0·1		0·2		0·4		3·2	
NH ₃	NH ₄ Cl	Stunden →	4	24	4	24	4	24	4	24
50	5	s. Z.	1·0031	1·0107
		l. Z.	0·9972	0·9987
	20	s. Z.	1·0022	1·0013
		l. Z.	0·9934	{ 0·9937 0·9959 _x
12·5	5	s. Z.	1·0025	{ 1·0019 0·9972 _x
		l. Z.	0·9975	0·9987
	20	s. Z.	0·9991	1·0072	...
		l. Z.	0·9978	0·9975

Die Schwankungen der Zahlen sind hier weit grösser als bei den entsprechenden Versuchen mit Fällung aus kochender Lösung; durchgängig sind die

durch schnelles Versetzen mit der Magnesiumlösung ermittelten Zahlen zu hoch, die durch langsames dagegen zu niedrig, und die allermeisten liegen ausserhalb der zulässigen Genauigkeitsgrenzen. Ferner sind die 24-stündigen Versuche in der Regel besser als die 4-stündigen, was darauf deuten kann, dass sich zuerst Salze unrichtiger Zusammensetzung mitfällern, die beim Stehen Neigung haben, in das MgNH_4PO_4 überzugehen, was jedoch nur ausnahmsweise erreicht wird.

Die beiden mit * markierten Versuche sind, um dieses Verhältnis zu erläutern, ausgeführt; sie standen bei 37° da während 20 Stunden und danach bei gewöhnlicher Temperatur während 1·5 Stunden. In dieser Weise rät S. M. JÖRGENSEN¹²⁵⁾ an die Phosphorsäurebestimmungen auszuführen. Die eine Zahl geht zwar in die richtige Richtung, die andere dagegen liegt auf der verkehrten Seite, weshalb sich hieraus nichts schliessen lässt, als dass auch dieses Verfahren nicht empfehlenswert ist.

d. Bei Anwesenheit von Ammoniummolybdat.

In ähnlicher Weise sind ferner Versuche bei Zusatz von ammoniakalischen Molybdänlösungen angestellt, und zwar in solchen Mengen, dass das Verhältnis $1\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 12\text{MoO}_3$ erreicht wurde, wie bei Lösung des Molybdänniederschlags in Ammoniak. Die Hälfte der Versuche ist ohne Chlorammoniumzugabe ausgeführt, und das Volum betrug überall 50 Liter. (Siehe die umstehende Tabelle.)

Bei kleinen Magnesiumüberschüssen sind hier die Zahlen geneigter zu niedrig auszufallen, als wenn Ammoniummolybdat nicht gegenwärtig ist; der Neutralitätspunkt ist aber auch noch mehr verwischt, wenn wie hier sowohl eine schwache Säure als eine schwache Base vorhanden ist. Das Feld, in welchem sich die richtigen Werte befinden, ist jedenfalls bei den chlorammoniumhaltigen Versuchen noch so gross, dass es tunlich ist, besonders bei langsamem Versetzen mit der Magnesiumlösung, die Konzentrationsverhältnisse — selbst bei unbekannten Phosphorsäuremengen — innerhalb der erfordernten Grenzen zu halten; denn in der zur Lösung des Molybdänniederschlags nötigen Ammoniakmenge hat man einen guten Anhaltspunkt zur Schätzung der vorhandenen Phosphorsäuremenge.

Sowohl hier als in der früheren Versuchsreihe, Seite 41, fallen die Ergebnisse durchgängig bei den Versuchen höher aus, wo die Magnesiumniederschläge nach 24-stündigem Stehen abfiltriert wurden, als bei den 4-stündigen. Dieses rührt von einem Umstand her, den ich erst gegen den Abschluss dieser Versuche entdeckte, indem ich die Beobachtung machte, dass es schwer ins Gewicht fällt, ob man die Flüssigkeit während der Abkühlung oftmals schüttelt oder nicht, und bei den 24-stündigen Versuchen ist nicht besonders häufig geschüttelt. Deswegen sind noch folgende Versuche ausgeführt worden, woraus deutlich hervorgeht, dass der Unterschied zwischen den beiden Reihen so gut wie völlig verschwindet, wenn man diese Vorsichtsmassregel berücksichtigt.

Die erste Zahl in jeder Rubrik gibt den Wert an, der ohne oftmaliges Schütteln gefunden ist, die zweite den, der bei häufigem Schütteln, besonders während

4-stündiges Stehen.

NH ₃ NH ₄ Cl Mg Cl ₂		Mg Cl ₂ NH ₄ Cl NH ₃						
NH ₃	NH ₄ Cl Mg Cl ₂							
		0-05	0-10	0-20	0-40	0-80	1-60	3-20
50	s. Z.	0-9997	0	0	1-0010	1-0038	+	+
	l. Z.	0-9991	0	0	0	0-9987	1-0031	+
	s. Z.	0-9987	0-9991	0	1-0003	1-0028	+	+
20	l. Z.	÷	÷	0-9984	0-9991	0	1-0003	1-0000
25	s. Z.	0	0	0	1-0013	1-0041	+	+
	l. Z.	÷	1-0003	0	0	0	+	+
	s. Z.	÷	÷	0	0	1-0013	+	+
20	l. Z.	÷	÷	÷	0	0	0	0
12-5	s. Z.	0-9984	0-9994	0	0-9991	0-9987	+	+
	l. Z.	÷	0-9981	0-9987	0	0-9997	1-0016	+
	s. Z.	0-9972	0-9975	0-9987	0	0-9994	1-0031	+
20	l. Z.	÷	÷	0-9966	0-9975	1-0000	0-9994	1-0000

24-stündiges Stehen.

NH ₃ NH ₄ Cl Mg Cl ₂		Mg Cl ₂ NH ₄ Cl NH ₃						
NH ₃	NH ₄ Cl Mg Cl ₂							
		0-05	0-10	0-20	0-40	0-80	1-60	3-20
50	s. Z.	0	0-9997	1-0035	1-0022	+	+	+
	l. Z.	0	0	0	0-9987	+	+	+
	s. Z.	0	1-0003	1-0019	+	+	+	+
20	l. Z.	0-9975	0-9975	0-9987	0-9991	1-0016	+	+
25	s. Z.	0	1-0007	+	+	+	+	+
	l. Z.	0	0	0	0	+	+	+
	s. Z.	0-9987	0	1-0013	+	+	+	+
20	l. Z.	÷	÷	÷	0	0	0	+
12-5	s. Z.	1-0000	1-0019	1-0022	+	+	+	+
	l. Z.	0-9984	1-0013	0-9997	1-0047	+	+	+
	s. Z.	0-9969	0-9997	1-0010	1-0016	+	+	1-0085
20	l. Z.	÷	÷	÷	0-9984	0-9997	0	0-9994

der ersten Stunde nach der Fällung, gefunden ist, und ferner sind die Ergebnisse der entsprechenden, 4-stündigen Versuche unten in den Rubriken in Klammern angeführt.

Schnelle Magnesiumzugabe, 24-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	0.2 MgCl ₂	0.4 MgCl ₂	0.8 MgCl ₂
50	0	1.0035 0.9994 (< 1.0010)	1.0022 1.0010 (1.0010)	...
	20	...	> 1.0019 1.0013 (1.0003)	...
12.5	0	1.0022 0.9987 (ca. 0.9991)	...	> 1.0022 0.9987 (0.9997)
	20	> 1.0016 1.0010 (0.9994)

Es scheint auch nicht von Belang zu sein, ob vor dem Filtrieren ein noch längeres Stehen statt findet; denn als ich den letztangeführten Versuch (untere Rubrik, rechts) wiederholte, erhielt ich nach 7-tägigem Stehen genau dieselbe Zahl wie nach 24-stündigem Stehen, also 1.0010.

Dass die Ergebnisse mehr vom Schütteln als von der Zeitdauer des Stehens beeinflusst werden, geht auch aus einem 4-stündigen Versuch hervor, der, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, 0.9997 ergeben hatte, ohne besonderes Schütteln dagegen 1.0069 gab (der mit * markierte Versuch).

Dieser Unterschied tritt jedoch nur besonders hervor, wenn man mit der Magnesiumlösung schnell versetzt; denn beim langsamen Versetzen tritt der Niederschlag, schon bevor das Zutropfeln beendet ist, in der dichten, kristallinen Form auf (siehe auch Seite 39).

Es ist wohl kaum notwendig zu bemerken, dass hier die gewöhnlichen, mechanischen Rührapparate guten Dienst leisten können, um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten.

e. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung.

Auch hier gebe ich einige Versuche wieder, die unter denselben Bedingungen, nur heiss gefällt, richtige Werte ergeben hatten.

4-stündiges Stehen.

NH ₃	NH ₄ Cl	0.4 MgCl ₂	0.8 MgCl ₂	3.2 MgCl ₂
50	0	s. Z. 1.0166	l. Z. 0.9966	...
	20	s. Z. 1.0132	...	l. Z. 0.9940
12.5	20	s. Z. 1.0207	l. Z. 0.9916 0.9884	...

Die zwei Zahlen beim letzten Versuch sind nach Glühen auf dem Bunsenbrenner bzw. auf dem Gebläse gefunden.

Die Abweichungen vom wirklichen Gehalt sind meistens sehr gross, und die Schnelligkeit des Magnesiumzusatzes beeinflusst in solchem Grade die Ergebnisse, dass es höchst verständlich ist, weshalb man oft erhebliche Unterschiede im Befund verschiedener Analytiker bei der Untersuchung desselben Phosphats nach einer der gewöhnlichen Methoden findet; es muss ferner betont werden, dass, wenn auch mehrere Phosphorsäureanalysen beinahe die gleichen Resultate gegeben haben, die Abweichung des gefundenen Mittelwerts vom wirklichen Gehalt dennoch beträchtlich sein kann.

Wenn hier die Ergebnisse beim langsamen Versetzen mit der Magnesiumlösung, sogar die mit grosser Chlorammonium- und kleiner Ammoniakkonzentration, durchaus zu niedrig sind, muss man im Gedächtnis halten, dass hier die Flüssigkeit beim Anfang der Fällung ammoniakalisch ist, und dass diese Zahlen deshalb mit den bei der Abstumpfmethode gefundenen nicht vergleichbar sind.

f. Abschliessende Fällungsversuche.

Auf den oben besprochenen Versuchen fussend, habe ich eine Fällungsmethode ausgearbeitet, die ich innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die ich gewählt habe, für zuverlässig halte, und mit Verwendung dieser Methode sind die unten angeführten Versuche angestellt. Da es keinen Zweck hat, wesentlich mehr Ammoniak als das zur Lösung des Molybdänniederschlags notwendige zu verwenden, habe ich eine neutrale Magnesiumlösung (siehe III, C, 1, Seite 17) benutzt, die ich der Einfachheit wegen chlorammoniumhaltig gemacht habe, und schlage folgendes Verfahren vor:

Man löse den durch Dekantation ausgewaschenen Molybdänniederschlag in einer 2·5-prozentigen Ammoniakflüssigkeit, deren Menge so zu bemessen ist, dass bei Niederschlägen, die ca. 0·2 g. P_2O_5 enthalten, ungefähr 100 Cm.³, bei kleineren Niederschlägen entsprechend weniger zur Verwendung kommen; hält man das Auswaschen des Filters nicht für genügend, ist noch mit kleinen Wassermengen zu waschen. Die ammoniakalische Lösung wird im bedeckten Gefäss bis zum eben eintretenden Blasenwerfen erhitzt und bei grösseren Phosphorsäuremengen mit 15 bis 20 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung tropfenweise unter Umschütteln versetzt, bei kleineren nehme man entsprechend weniger, ungefähr $\frac{1}{5}$ der verwendeten Menge Ammoniaklösung (10 Cm.³ der Magnesiumlösung können eben 0·274 g. $Mg_2P_2O_7$ ausfällen, die 0·175 g. P_2O_5 entsprechen). Während der Abkühlung muss man häufig schütteln, besonders bis der Niederschlag dicht kristallinisch geworden ist, und man filtriert nach mindesten 4-stündigem Stehen, aber auch beim Stehen über Nacht werden eben so gute Resultate erzielt. Das weitere Verfahren ist wie üblich: Nach sorgfältigem Auswaschen mit 2·5-prozentigem Ammoniak, wobei man darauf achten muss, die an der Gefässwand festsitzenden Kristalle loszumachen, wird der Niederschlag getrocknet, gegläht und gewogen. Das Glühen auf dem

Gebälse ist bei Verwendung eines Tiegels mit Platinschwammfilter nicht notwendig.

In dieser Weise sind durch direkte Magnesiumfällung folgende Zahlen erreicht:

MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Volum	Stehen, Stunden	Gefundene Phosphorsäure
0.3	14.7	28	24	4	0.9991
0.3	14.7	26	31	4	0.9987
7.6	98	205	227	24	1.0028

Der letzte Versuch gibt trotz der sehr abnormen Fällungsbedingungen (es wurde $\frac{1}{5}$ der gewöhnlichen Phosphorsäuremenge mit 100 Cm.³ 2-prozentigem Ammoniak versetzt und mit 20 Cm.³ der Magnesiumlösung gefällt) ein verhältnismässig gutes Resultat.

Noch sind mehrere Versuche, ohne Messung der Konzentrationen, ausgeführt, und diese gaben auch Zahlen, die der Genauigkeit 1:1000 entsprachen.

Mit vorausgehender Molybdänfällung wurden folgende Ergebnisse erreicht:

MgCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Volum	Stehen, Stunden	Gefundene Phosphorsäure
0.7	19.6	27.3	42	24	0.9991
0.7	19.6	27.3	42	4	0.9994
0.3	14.7	17.0	47	4	0.9997
0.3	14.7	27.3	40	24	0.9997
0.7	19.6	27.3	42	4	1.0010
0.7	19.6	27.3	42	24	1.0010

Noch wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, die mit variierenden Mengen von Phosphorsäure und annähernd entsprechenden Änderungen der Mengen der anderen Stoffe bewerkstelligt wurden, jedoch ohne Messung der Konzentrationen.

Die gewöhnliche Phosphorsäuremenge ist gleich 1 gesetzt.

Phosphorsäure		Magnesium- pyrophosphat Differenz, gramm.
zugesetzt	gefunden (Die zugesetzte Menge = 1 gerechnet)	
1.0	1.0002	+ 0.00007
0.6	0.9983	÷ 0.00033
0.5	0.9991	÷ 0.00015
0.4	1.0003	+ 0.00003
0.3	0.9968	÷ 0.00030
0.2	1.0003	+ 0.00002
0.1	0.9975	÷ 0.00008

Die grössten Abweichungen betragen 0.0003 g., während ich als die zulässigen ± 0.0004 g. gesetzt habe (III, D, Seite 19). Die Verhältniszahlen liegen hier, der geringeren Gewichtsmengen wegen, nicht immer zwischen den gestatteten Grenzen, die Übereinstimmungen sind aber durchaus befriedigend.

V.

Die Molybdäanfällung.

A. Historische Einleitung.

1. Quantitative Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat.

Wie bekannt entsteht beim Versetzen einer Phosphorsäurelösung mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat ein Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat, einer schwerlöslichen komplexen Verbindung, die sehr oft zur quantitativen Trennung der Phosphorsäure von säurelöslichen Stoffen Verwendung findet. Die Geschwindigkeit des Vorgangs ist bei gewöhnlicher Temperatur gering, beschleunigend wirkt eine Temperatursteigerung, wie auch eine starke Bewegung der Flüssigkeit, um deren Übersättigung entgegenzuwirken; jedoch ist ein Überschuss der Fällungsflüssigkeit notwendig, damit die Reaktion vervollständigt werde.

a. Die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser bei 16° ist nach V. EGGERTZ¹²⁶⁾ 1:10000, und wenn man dessen Gehalt an Phosphorsäureanhydrid gleich 3.7 % setzt, lösen sich in einem Liter Wasser 0.0037 g. P_2O_5 . Nach F. HUNDESHAGEN¹²⁷⁾ ist die Löslichkeit bei längerer Berührung mit kaltem Wasser weit beträchtlicher, er führt jedoch keine Zahlen an.

b. Die Zusammensetzung der in Verwendung kommenden Molybdänlösungen ist eine recht verschiedene. Die ursprünglich von SONNENSCHN¹²⁸⁾ angegebene Vorschrift: 1 T. Molybdänsäure, 8 T. Ammoniak und 20 T. Salpetersäure, ist von R. FRESENIUS¹²⁹⁾ folgendermassen geändert und präzisiert: 1 T. Molybdänsäure wird in 4 T. Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0.96) gelöst und die Lösung in 15 T. Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) gegossen. Später gibt R. FRESENIUS^{3c)} auch die folgende Herstellungsweise an: 150 g. Ammoniummolybdat werden im Wasser gelöst und bis auf 1 L. aufgefüllt, und die Lösung wird in 1 L. Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) gegossen. O. ABESSER, W. JANI und M. MÄCKER^{18d)} verwenden 100 Cm.³ dieser Lösung auf 0.1 g. P_2O_5 , C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁸⁹⁾, die mit so viel Ammoniumnitrat versetzen, dass die Gesamtflüssigkeit 15 % davon enthält, finden, dass 50 Cm.³ der Molybdänlösung zur Fällung derselben Menge Phosphorsäure

genügen. Der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33c)} schreibt dieselbe Molybdänlösung, jedoch 20% Ammoniumnitrat enthaltend, vor, benutzt aber eben so viel von der Lösung wie O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER. Ich will jedoch die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass die zwei vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten angegebenen Vorschriften zur Bereitung der Molybdänlösung einen recht bedeutenden Unterschied im Molybdängehalt aufweisen, weil die käufliche Molybdänsäure höchstens 85% MoO_3 enthält, während sie als eine 100-prozentige gerechnet ist. Deswegen sind in einem Liter der mit Molybdänsäure dargestellten Lösung nur 53 g. MoO_3 , in der mit Ammoniummolybdat dagegen 61 g. MoO_3 gegenwärtig. Früher verwendete der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten¹³⁰⁾ eine Lösung, die auch vom Ackerbauministerium der vereinigten Staaten von Nordamerika¹³¹⁾ offiziell festgesetzt war, die aber nur 5% gewöhnliche Molybdänsäure enthielt, und von welcher nach der deutschen Vorschrift 100 Cm.³, nach der amerikanischen nur 50 Cm.³ auf 0.1 g. P_2O_5 in Anwendung kamen.

c. Die Angaben über die Zeit- und Temperaturverhältnisse, die einzuhalten sind, bis man zum Abfiltrieren des Molybdänniederschlags schreitet, sind recht mannigfaltig; so schlägt SONNENSCHN¹²⁸⁾ Stehen während einiger Stunden in gelinder Wärme vor, R. FRESENIUS^{129a)} empfiehlt eine 6-stündige Digestion bei 65° mit nachfolgendem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur während 20 bis 24 Stunden, und später^{13d)} ein 12-stündiges Stehen bei 40°. O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18b)} digerieren während 4 bis 6 Stunden bei 50° und filtrieren nach Abkühlung, C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ erwärmen im Wasserbad bis 80—90° und stellen während einer Stunde bei Seite. Nach dem Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33a)} ist eine 3-stündige Digestion bei 50° oder eine halbstündige Ausschüttelung im Schüttelapparat bei Zimmertemperatur bevorzugt. R. DE ROODE⁹³⁾ digeriert eine Viertelstunde bei 65°, und O. TEXTOR¹³²⁾ gibt an, dass durch Einblasen eines Luftstroms eine vollständige Ausfällung nach höchstens 7 Minuten erzielt werden soll, während A. ATTERBERG¹³³⁾ findet, dass die Fällung nach Aufkochen der mit einer 5-prozentigen Molybdänlösung versetzten Flüssigkeit eine vollständige ist, so dass der Niederschlag nach Absetzen abfiltriert werden kann.

d. Zum Auswaschen des Molybdänniederschlags verwendet SONNENSCHN¹²⁸⁾ die Fällungsflüssigkeit, R. FRESENIUS^{13d)}, O. ABESSER, W. JANI und M. MÄRCKER^{18b)} sowie der Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33a)} eine verdünnte Molybdänlösung; der letztere benutzt auch, wie P. WAGNER¹³⁴⁾, eine salpetersaure Ammoniumnitratlösung, während C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ eine neutrale Ammoniumnitratlösung anwenden, F. HUNDESHAGEN^{127a)} entweder angesäuerte Ammoniumsalzlösungen (Nitrat, Chlorid, Sulfat), kalte 1—2% Salpetersäure, neutrale Ammoniumsalzlösungen (Nitrat, Chlorid) oder eiskaltes Wasser; G. KENNEPOHL¹³⁵⁾ verwendet salpetersäurehaltiges Wasser und A. ISBEET und A. STUTZER¹³⁶⁾, der Kieselsäure wegen, Wasser.

e. Beobachtet man die Angaben über den Einfluss, welchen verschiedene Stoffe ausüben, so findet man, dass E. WOLFF¹³⁷⁾ die Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen neben grossen Mengen von Aluminium- und Ferriverbindungen als unzuverlässig bezeichnet, während P. SCHWEITZER¹³⁸⁾ doppelte Fällung anrät, und S. W. JOHNSON¹³⁹⁾ vor Erhitzen über 55° warnt. Sonst wird das Molybdänverfahren bei Gegenwart von Verbindungen dieser Metalle empfohlen; besonders sind R. FRESENIUS¹²⁹⁾ und J. V. JANOVSKY^{71d)} zu nennen.

Die Gegenwart anderer Metallverbindungen wird gewöhnlich nicht als nachteilig angesehen; L. v. SZELL¹⁰²⁾ benutzt jedoch immer doppelte Fällung, und E. RICHTERS¹⁴⁰⁾ hat nachgewiesen, dass bei Gegenwart von grösseren Mengen Alkalisulfate ein grösserer Überschuss an Molybdänlösung erforderlich ist.

Von den Säuren beeinträchtigen die, welche ähnliche komplexe Verbindungen mit Molybdänsäure bilden können wie die Phosphorsäure, die Ergebnisse am meisten. Die Arsensäure hat man entweder nach R. FRESENIUS^{13e)} mittels Schwefelwasserstoffs oder nach E. D. CAMPBELL¹⁴¹⁾ durch Abdampfen mit Salzsäure und Oxalsäure zu entfernen. H. C. BABBITT¹⁴²⁾ gibt jedoch an, dass die Fällung, wenn Arsen gegenwärtig ist, bei Temperaturen unter 25° erfolgen muss.

Was die Kieselsäure betrifft, sind die Ansichten ebenfalls geteilt; z. B. R. W. ATKINSON¹⁴³⁾, I. H. VOGEL¹⁴⁴⁾, W. KNOP¹⁴⁵⁾ und R. FRESENIUS^{13e)} halten die Abscheidung der Kieselsäure vor der Molybdänfällung für erforderlich, und C. SCHUMANN^{2f)} verwendet als Aufschliessmittel Schwefelsäure statt Salzsäure, um das Lösen der Kieselsäure zu vermeiden. Dagegen finden u. a. E. H. JENKINS¹⁴⁶⁾, G. KENNEPOHL^{135a)}, E. THILO¹⁴⁷⁾ und C. MEINEKE¹⁴⁸⁾, dass auf einen Kieselsäuregehalt keine Rücksicht zu nehmen ist. A. ISBERT und A. STUTZER¹³⁶⁾, sowie auch K. PREIS¹⁴⁹⁾ und H. PEMBERTON JUN.¹⁵⁰⁾, waschen den Molybdänniederschlag der Kieselsäure wegen mit Wasser aus. E. RICHTERS¹⁴⁰⁾ teilt mit, dass die Kieselsäure sich bei Erwärmen auf 60° ausscheidet, O. FÖRSTER¹⁵¹⁾ erwärmt die Molybdänfällung nur bis auf 60—80°, während C. STÜNKEL, TH. WETZKE und P. WAGNER⁹⁹⁾ 80—95° angegeben haben, und H. NEUBAUER¹⁵²⁾ gibt die WAGNER'sche, ammoniumnitratreiche Molybdänflüssigkeit wegen ihrer grösseren Neigung zur Fällung der Kieselsäure auf.

Den Nachteil eines Gehalts an Zitronensäure oder Ammoniumzitrat haben R. FRESENIUS, C. NEUBAUER und E. LUCK^{4d)}, I. KÖNIG¹⁵³⁾, I. W. MALLET¹⁵⁴⁾, C. MOHR¹⁵⁵⁾ und B. B. ROSS¹⁵⁶⁾ konstatiert, weshalb sie dieselben entweder durch Glühen oder mittels starker Säuren zerstören. H. v. OLLECH und B. TOLLENS¹⁵⁷⁾ geben dagegen an, dass 1% Zitronensäure keinen Einfluss ausübt, und F. P. VEITSCH¹⁵⁸⁾ sowie M. SCHMÖGER¹⁵⁹⁾ finden, dass das gleiche von Ammoniumzitrat gilt. Die ammoniumnitratreiche Molybdänlösung WAGNER's wirkt der lösenden Wirkung der Zitrats entgegen und wird deshalb gewöhnlich bei deren Gegenwart benutzt. (Vereinbart von mehreren Deutschen Versuchsstationen¹⁶⁰⁾ und vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33d)}).

Von den starken anorganischen Säuren wirkt nach R. FRESENIUS^{129b)} die Salzsäure, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von grossen Mengen Salpetersäure, auf den Molybdänniederschlag lösend. F. HUNDESHAGEN^{127b)} hat die Verhältnisse von Salpetersäure und Ammoniumsulfat gegenüber dem Ammoniumphosphomolybdat quantitativ untersucht und die zur Ausgleichung der lösenden Wirkung notwendigen Überschüsse an Molybdänsäure angegeben, und C. HOLTHOF^{91a)} warnt vor Erwärmung über Blutwärme, wenn Salzsäure gegenwärtig ist.

2. Verwendung des Ammoniumphosphomolybdats zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge.

Ausser der Verwendung des Ammoniumphosphomolybdats als eine sehr zweckmässige Form zur Trennung der Phosphorsäure von vielen anderen Stoffen gibt es auch viele analytische Methoden, die auf der Benutzung dieser Verbindung zur direkten quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure fussen, indem man von der konstanten Zusammensetzung der Verbindung ausgeht; insbesondere sind diese Methoden bei kleinen Phosphorsäuremengen empfohlen worden, z. B. bei den Wasser-, Boden- und Eisenanalysen.

Nach der am meisten verbreiteten Auffassung ist die Zusammensetzung der getrockneten Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 12\text{MoO}_3$ und die der erhitzten $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$. F. HUNDESHAGEN^{127c)} hat jedoch einen Gehalt an Salpetersäure oder Salzsäure in dem bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Niederschlag nachgewiesen, der sich aber beim Erwärmen verflüchtigt, und E. D. CAMPBELL¹⁶¹⁾ rechnet mit der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 11\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. Gegen diese Konstanz der Zusammensetzung führt R. FRESENIUS¹³⁾ Untersuchungen von SONNENSCHNIG¹²⁸⁾, A. LIPOWITZ¹⁶²⁾ und V. EGGERTZ¹²⁶⁾ an, die recht variierende Phosphorsäuremengen im Niederschlag aufweisen, und später hat CRISPO¹⁶³⁾ sich in demselben Sinne ausgesprochen, weshalb er die darauf basierten Methoden ihrer Ungenauigkeit wegen verwirft.

a. Die Gewichtsmethoden unterscheiden sich sowohl in den vorgeschriebenen Fällungsbedingungen als in den Trocknungstemperaturen. A. LIPOWITZ¹⁶²⁾ fällt siedend heiss mit einer weinsäurehaltigen Molybdänlösung und trocknet den Niederschlag bei 20–30°, am besten über Schwefelsäure, wonach derselbe 3.607% P_2O_5 enthält. Auch H. Freiherr v. JÜPTNER¹⁶⁴⁾ empfiehlt eine weinsäurehaltige Molybdänlösung. N. v. LORENZ¹⁶⁵⁾ fällt auch heiss, jedoch mit einer ammoniumsulfathaltigen Molybdänlösung, und trocknet bei 30° im luftverdünnten Raume; er gibt 3.295% P_2O_5 an. O. HEHNER^{166 u. 167)} wäscht mit Wasser oder mit verdünntem Weingeist aus, löst den Niederschlag in Ammoniak, verdunstet die Lösung unter wiederholter Zugabe kleiner Wassermengen, trocknet bei 100° und rechnet mit 3.509% P_2O_5 . Die Trocknung des Molybdänniederschlags bei ungefähr 100° ist ferner in Vorschlag gebracht von N. HUSS¹⁶⁸⁾ und E. WOOD¹⁶⁹⁾, von CHAMPION und PELLET¹⁷⁰⁾, die heiss fällen, von A. VILLIERS und F. BORG¹⁷¹⁾, die kalt oder bei 40° fällen, und nur bei Nichtanwesenheit von Ferri- und Aluminiumverbindungen

(3·728% P_2O_5), von A. CARNOT¹⁷²⁾, welcher bei Gegenwart von Eisen eine zweimalige Fällung benutzt, von T. S. GLADDING¹⁷³⁾, der bei 50° fällt (3·76% P_2O_5), und von GRAFTIAU¹⁷⁴⁾ (3·73% P_2O_5).

Lösung des ausgewaschenen Molybdänniederschlags in Ammoniak und Abzentrifugieren mit Salpetersäure, bis sich das Ammoniumnitrat verflüchtigt hat, benutzen R. FINKENER¹⁷⁵⁾ (3·794% P_2O_5), F. HUNDESHAGEN^{127a)} (3·753% P_2O_5), I. SPÜLLER und S. KALMAN¹⁷⁶⁾ und L. SCHNEIDER¹⁷⁷⁾. Sie haben alle genaue Fällungsvorschriften angegeben.

Während H. PELLET¹⁷⁸⁾ die Wägung des Molybdänniederschlags für besser als die Magnesiumpyrophosphatbestimmung hält und heisse Fällung, bei Gegenwart von Eisen zugleich eine Ammoniumzitratzugabe, anrät¹⁷⁹⁾, findet O. HERTING¹⁸⁰⁾, dass die direkte Wägung des gelben Niederschlags nicht gute Werte gibt.

Wägung des Molybdänniederschlags, nachdem derselbe durch Erhitzen in eine gleichmässige, schwarze Verbindung umgeformt ist, ist von mehreren Seiten empfohlen worden. C. MEINEKE^{181 u. 97b)} fällt bei 35–40° mit einer Molybdänlösung, aus welcher durch Erwärmen eine Lösung von gewöhnlichem Molybdänsäuregehalt auf 90° während 10 Minuten ein grosser Teil der Molybdänsäure gefällt ist, und er gibt zuerst den P_2O_5 -Gehalt der Verbindung zu 4·018%, später aber zu 3·949% an. I. HANAMANN¹⁸²⁾ rührt kalt aus, später erwärmt er¹⁸³⁾ bis 40°, und er verwendet bei der Berechnung die Faktoren 4·018 bzw. 3·946. P. NEUMANN¹⁸⁴⁾ schliesst sich den ersten Angaben HANAMANN's an, während P. VORWERK¹⁸⁵⁾ heisse Fällung und denselben Faktor (4·018, der Verbindung $P_2O_5(Mo_6O_{17})_4$ entsprechend) benutzt. R. WOY¹⁸⁶⁾ fällt siedend heiss mit einem geringen Überschuss einer wässerigen Ammoniummolybdatlösung, rät aber doppelte Fällung an; er rechnet mit 3·946% P_2O_5 . Dieselbe Methode, jedoch nur mit einmaliger Fällung, empfiehlt H. PELLET¹⁸⁷⁾ sowie auch H. C. SIERMAN und H. ST. I. HYDE¹⁸⁸⁾, die die Methode ebenso gut wie die Magnesiummethode finden. Ausserdem hat A. SEYDA¹⁸⁹⁾ kaltes Ausrühren mit einer ammoniumzitrathaltigen Molybdänlösung unter Verwendung doppelter Fällung vorgeschlagen.

G. P. BAXTER¹⁹⁰⁾ behauptet allen diesen Autoren gegenüber, dass der Molybdänniederschlag immer Ammoniummolybdat in sich schliesst, dessen Menge bei Innehaltung bestimmter Bedingungen stets konstant ist, und er gibt deshalb eine Kurve zur Ermittlung des Phosphorsäuregehalts an.

Von anderen Gewichtsmethoden ist noch die von F. IRBOTSON und H. BREARLEY¹⁹¹⁾ vorgeschlagene zu nennen, nach welcher der in Ammoniak gelöste Molybdänniederschlag mit Salzsäure, Bleiazetat und nach Erhitzen mit Chlorammonium und Ammoniumazetat versetzt wird, und der Niederschlag als $Pb_3(PO_4)_2$, 24 $PbMoO_4$ gerechnet wird, und die E. RIEGLER'sche¹⁹²⁾, wonach die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlags entweder mit Chlorbaryum gefällt, und die Menge des Niederschlags, der nach Trocknen bei 100° 1·75% P_2O_5 enthält, ermittelt wird, oder sie wird mit einer bekannten Menge von Chlorbaryum gefällt und der Baryum-

überschuss aus dem nach Fällung als Baryumjodat mittels Hydrazinsulfats entwickelten Volum Stickstoff berechnet.

b. Massanalytische Methoden.

α. Direkte Titration der Phosphorsäure mittels Molybdänlösung ist von PEMBERTON^{193a)}, F. HUNDESHAGEN^{127e)}, unter Zusatz von Leim von A. GRETE¹⁹⁴⁾ und von CH. ARRAGON¹⁹⁵⁾ (bei Bier- und Weinanalysen) vorgeschlagen.

β. Die Messung des Alkaliverbrauchs des Molybdänniederschlags ist von vielen Analytikern empfohlen und wird hauptsächlich in zwei Weisen ausgeführt, indem entweder titrierte Ammoniakflüssigkeit und Lackmus, Lackmoid oder Rosolsäure, oder fixe Alkalien und Phenolphthaleïn Verwendung finden. Das erste Verfahren benutzen z. B. E. THULO¹⁹⁶⁾, M. A. v. REIS^{24a)} (wenn es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt), M. MAUERMANN¹⁹⁷⁾ und H. WDOWISZEWSKY¹⁹⁸⁾, das zweite u. a. I. O. HANDY¹⁹⁹⁾, der mit KNO_3 -Lösung wäscht, H. PEMBERTON^{193b)}, W. C. DAY und A. P. BRYANT²⁰⁰⁾, B. W. KILGORE²⁰¹⁾, L. LEDOUX²⁰²⁾, C. B. WILLIAMS²⁰³⁾ (bei Bodenanalysen, doppelte Molybdänfällung), A. L. EMERY²⁰⁴⁾, A. G. WOODMAN²⁰⁵⁾, D. MOLINARY²⁰⁶⁾ und A. NEUMANN²⁰⁷⁾, der zuerst das Ammoniak durch Erhitzen mit überschüssigem Natron vertreibt.

γ. A. ISBERT und A. STUTZER¹³⁶⁾ empfehlen bei Betriebsanalysen Destillation des Molybdänniederschlags mit Natron und Titration des abdestillierten Ammoniaks (1 NH_3 entspricht $1.653 \text{ P}_2\text{O}_5$), eine Methode, die M. A. v. REIS^{24a)} als ungenau bezeichnet, wie auch LAIBLE¹¹⁹⁾, der findet, dass der Molybdänniederschlag in Bezug auf seinen Ammoniakgehalt nicht konstant ist.

δ. Noch ein anderes Titrationsverfahren schlägt C. SCHINDLER²⁰⁸⁾ vor, indem er den mit einer zitratbaltigen Molybdänlösung gefällten Niederschlag in Ammoniak löst, mit Magnesiumlösung versetzt und im Filtrat die Menge der Molybdänsäure durch Zusatz eines kleinen Überschusses an einer Bleiazetatlösung von bekannter Stärke und Zurücktitration mit Molybdänlösung bestimmt (Tüpfelmethode mit Tannin als Indikator). M. A. v. REIS^{24a)} empfiehlt diese Methode.

ε. Unter den auf einer Reduktion der Molybdänsäure basierten massanalytischen Methoden ist die Titration mit Kaliumpermanganat nach Reduktion mittels Zinks die am häufigsten verwendete. Die Angaben über die erreichte Oxydationsstufe des Molybdäns sind verschieden. I. MACAGNO²⁰⁹⁾ rechnet mit Mo_2O_3 , F. A. EMMERTON²¹⁰⁾ mit $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$, W. A. NOYES²¹¹⁾, welcher einen besonderen—von CL. JONES²¹²⁾ konstruierten Reduktionsapparat benutzt, findet, dass bei Ausschliessen der Luft Mo_2O_3 entsteht, während O. v. D. PFORDTEN²¹³⁾ angibt, dass sich Mo_5O_7 bildet, welches sich in der Luft sofort in Mo_2O_3 umwandelt. H. SCHIFF²¹⁴⁾, M. A. v. REIS^{24a)} und L. SCHNEIDER¹⁷⁷⁾ finden diese Methode nicht gut.

E. D. CAMPBELL¹⁶¹⁾ reduziert mittels Stannochlorids in Molybdänpentachlorid, das er mit einer bekannten Menge Kaliumdichromat oxydiert, wonach der Überschuss des letzteren mittels Ferrochlorids gemessen wird (Tüpfelmethode, Indikator: Ferriyankalium). Ein Überschuss an Stannochlorid wird mittels Merkurichlorids beseitigt.

CH. FAIRBANKS²¹⁵⁾ reduziert in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure und titriert das gebildete Mo_2O_5 in alkalischer Lösung mit Jod. SAHLBOM²¹⁶⁾ benutzt diese Methode bei Eisenerzen.

ζ. Von anderen Methoden soll noch erwähnt sein, dass A. JOLLES und F. NEURATH²¹⁷⁾ sehr kleine Mengen von Phosphorsäure kolorimetrisch als Kalium- oder Natriumphosphomolybdat bestimmen, dass F. OSMOND²¹⁸⁾ die Färbung des durch Stannochlorid reduzierten Molybdänniederschlags beobachtet und hierdurch die Phosphorsäuremenge bestimmt, dass E. E. METZ²¹⁹⁾ eine densimetrische Methode angegeben hat, und dass die Menge der Phosphorsäure von vielen Analytikern durch Messung des Molybdänniederschlags nach Schleudern in einem graduierten Rohre geschätzt wird.

B. Experimentelles.

1. Die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser.

Ich habe drei Orientierungsversuche über diese Frage angestellt, und in Ermangelung eines Thermostaten mit Rührapparat habe ich die Versuche über längere Zeiträume ausgedehnt.

Ein kalt gefällter Molybdänniederschlag wurde mit Wasser bis zur Aufhebung der Ferrocyankaliumreaktion und der sauren Reaktion des Waschwassers ausgesüsst. Der Niederschlag wurde 13 Monate lang mit einem Liter Wasser, bisweilen geschüttelt, bei Seite gestellt; die Temperatur betrug ungefähr 20° . Nach Abfiltrierung der geklärten Lösung wurde nochmals 1 Liter Wasser auf den Niederschlag gegossen und die Lösung nach 7 Wochen abfiltriert (Tp. ca. 15°); dieselbe Operation wurde noch ein Mal während 9 Wochen bei 36° ausgeführt. Der noch übrig bleibende Teil des Niederschlags löste sich nach Verlauf einiger Tage in 1 Liter Wasser bei 55° auf.

Die ersten drei Lösungen wurden analysiert, und es wurde als Mole pro Liter gefunden:

	1	2	3
$\text{H}_3\text{PO}_4 \dots$	0.00106	0.00033	0.00100
$\text{MoO}_3 \dots$	0.01308	0.00408	0.01175
$\text{NH}_3 \dots$	0.0026	0.00082	0.0027
$\text{HNO}_3 \dots$	0.0004

Für 1 Mol H_3PO_4 :

$\text{MoO}_3 \dots$	12.3	12.4	11.75
$\text{NH}_3 \dots$	2.5	2.5	2.7
$\text{HNO}_3 \dots$	0.4

und 1 Liter Wasser hat folgende Mengen P_2O_5 , als Gramm, gelöst:

0.075	0.023	0.071
-------	-------	-------

Hieraus ist ersichtlich, dass die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser eine beträchtliche ist, das Lösen geht aber sehr langsam von Statten, und es ist unverkennbar, dass die wirklichen Gleichgewichte nicht erreicht sind.

Der erste Auszug hielt sich beim Versetzen sowohl mit Salpetersäure als mit einer wässrigen Ammoniumnitratlösung klar; wurden die Flüssigkeiten gemischt oder wurde mit einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung versetzt, fällte sich etwas Ammoniumphosphomolybdat. Die Löslichkeit der Verbindung in salpetersaurer Ammoniumnitratlösung ist somit geringer als die im Wasser.

Die Lösung 1 wurde mit Natron unter Verwendung verschiedener Indikatoren titriert.

Auf 1 Mol H_3PO_4 wurden, Methylorange gegenüber, 4·7 Mole NaOH verbraucht
 — 1 — — — , Rosolsäure — — — — —
 — 1 — — — — , Phenolphthalein — — — — —

Die Sättigungspunkte entsprechen hiernach einigermassen der Bildung:

1ster Fall: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 6\cdot15 \text{ NaH}_3(\text{MoO}_4)_2$, das 5·0 Mole NaOH erfordern würde
 2ter u. 3ter F.: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\cdot3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$, — 24·5 — — — —

Dass das Auflösen des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser äusserst langsam von Statten geht, zeigen auch die folgenden Versuche:

Beim Auswaschen eines Molybdänniederschlags mit Wasser (10° warm) lösten sich 0·000003 Mole H_3PO_4 pro Liter, bei Stehen eines Niederschlags bei 15° während 48 Stunden waren 0·000004 Mole gelöst, bei 35° während derselben Zeit wurden 0·00018 Mole gefunden, somit Werte, die weit geringer sind als die nach längerem Stehen erreichten.

2. Die Fällungsbedingungen.

Aus praktischen Gründen habe ich eine konzentriertere Molybdänlösung als die übliche verwendet (III, C, Seite 18), von welcher etwa 61 Cm.³ zur Fällung von 0·2 g. P_2O_5 genügen sollen (aus dem Verhältnis 1 P \approx 12 Mo berechnet). Die grosse Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen erschwert die Verfolgung des Reaktionsverlaufs; deshalb habe ich auf eine mathematische Lösung der Frage verzichtet.

In Anschluss an die Löslichkeitsversuche habe ich einige Fällungsversuche mit der etwa zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure notwendigen Menge Molybdänlösung ausgeführt, die aber wegen der Gegenwart von Salpetersäure und Ammoniumnitrat mit den Löslichkeitsversuchen nicht übereinstimmen können.

Es wurden Phosphorsalzlösungen mit geringen Überschüssen der Molybdänlösung bei 35° drei Tage lang hingestellt und jeden Tag einige Male geschüttelt; die Flüssigkeiten wurden abgekühlt und filtriert, wonach die Phosphorsäure- und

Molybdänsäuremengen in den Filtraten nach Verdampfen und Erhitzen bis zur Verflüchtigung des Ammoniumnitrats ermittelt wurden.

Als Mole pro Liter waren gelöst:

MoO ₃	H ₃ PO ₄	Mo : P	Cm. ³ Molybdänlösung auf 50 Cm. ³ Phosphorsalzlösung
0·04735	0	∞	75
0·02492	0	∞	69
0·00942	0·00012	78·5	65
0·00751	0·00022	34·1	62·5

Nach diesen Versuchen kann man nach längerem Zeitverlauf bei höherer Temperatur eine vollständige Fällung erreichen, wenn im Liter 0·025 Mole MoO₃ überschüssig sind.

Zur Erläuterung des Einflusses einer Ammoniumnitratzugabe auf die Fällung habe ich zwei Versuche in der Weise angestellt, dass 50 Cm.³ der Phosphorsalzlösung (bei Versuch II 15 g. NH₄NO₃ enthaltend) mit 50 Cm.³ der Molybdänlösung 24 Stunden lang bei 18° hingestellt wurden, wonach der Niederschlag abfiltriert wurde und dem Filtrat noch 10 Cm.³ Molybdänlösung hinzugesetzt; nach nochmals 24 Stunden wurde in derselben Weise verfahren.

Auf 1 Mol H₃PO₄ berechnet, waren die zugesetzten Stoffmengen auf den drei Stadien:

MoO ₃	HNO ₃	Liter	I		II	
			NH ₄ NO ₃	Ausgefällte Phosphorsäure	NH ₄ NO ₃	Ausgefällte Phosphorsäure
9·6	52	35	28	0·8104	93	0·8207
11·5	63	38	33	0·1225	98	0·1345
13·4	73	42	39	0·0677	104	0·0457
				1·0006		1·0009

Dieses bestätigt nicht die Angabe P. WAGNER'S¹³⁴⁾, dass bei Gegenwart von 15% Ammoniumnitrat etwa die Hälfte der sonst notwendigen Menge Molybdänlösung zur Ausfällung genüge; denn erst mit einem Überschuss von ca. 0·033 Molen MoO₃ pro Liter ist die Fällung vollendet.

Dass dagegen Ammoniumnitrat eine Beschleunigung des Fällungsvorgangs bewirkt, geht aus den folgenden Versuchen hervor, wie es auch von vorn herein zu erwarten war.

Die mit Molybdänlösung (70 oder 100 Cm.³) gemischten Phosphorsalzlösungen (50 Cm.³), eventuell mit Zusatz von Ammoniumnitrat (15 g.) und Wasser (30 Cm.³), wurden ruhig bei Seite gestellt, die Niederschläge nach verschiedenen Zeiträumen

abfiltriert und deren Phosphorsäuregehalt ermittelt, während die Filtrate zu weiterer Ausscheidung hingestellt wurden.

Die Konzentrationen der zugesetzten Stoffe waren:

	1	2	3	4
Temperatur .	20°		12°	
MoO ₃	13.4		19.2	
HNO ₃	73		105	
NH ₄ NO ₃ . . .	39	104	56	121
Liter	52		52	

Die gefällten Phosphorsäuremengen waren nach:

Stunden	1	2	Stunden	3	4
1	0.8623	0.9487	1	0.9872	0.9985
4.5	0.0570	0.0152	2.5	0.0064	0.0015
20	0.0619	0.0309	24	0.0074	0.0010
91	0.0083	0.0054
	0.9895	1.0002		1.0010	1.0010

Besonders bei den zwei Versuchen mit geringem Molybdänüberschuss tritt die Beeinflussung durch die Gegenwart des Ammoniumnitrats hervor. Die Fällung war beim ersten Versuch nach 91 Stunden nicht beendet, während sie in einem der obenstehenden Versuche bei 35° unter etwa denselben Fällungsbedingungen nach 72 Stunden vollständig war. (Seite 56, 1ste Reihe, 2ter Versuch.)

Bei Analysen praktischer Art gilt es, die möglichst kurze Zeit und den möglichst kleinen Überschuss von Molybdänlösung zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure zu verwenden, wobei auch das Mitausfällen nachteiliger Stoffe möglichst zu vermeiden ist.

Weil eine Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beschleunigt, lässt sich die quantitative Fällung der Phosphorsäure bei Siedehitze mit einem geringen Molybdänüberschuss in kurzer Zeit bewerkstelligen; hierbei fällt sich jedoch bei Gegenwart von Kieselsäure diese aus, während Salzsäure eine Chlorentwicklung veranlasst. Fällung bei Zimmertemperatur mit darauffolgendem Stehen über Nacht oder kaltem Ausrühren fordert grössere Molybdänmengen, wobei es auch nicht möglich ist, die Bedingungen genau zu präzisieren, wenn nicht Thermostaten benutzt werden. Deswegen habe ich nach der Fällung eine Erwärmung in einem auf 50° erwärmten Wasserbad während 10 Minuten unter wiederholtem Umschütteln verwendet und die bei Gegenwart verschiedener Stoffe notwendigen Mengen der Molybdänlösung festgestellt. Die Abkühlung wurde durch viertelstündiges Nieder-

senken in kaltes Wasser bewerkstelligt, aber auch bei längerem Stehen in der Luft wird dasselbe Resultat erreicht.

Wenn die Molybdäufällung in dieser Weise ausgeführt wird, ergibt sich, dass bei reinen Phosphorsalzlösungen ein Überschuss von 0·06 Molen MoO_3 pro Liter Gesamtflüssigkeit zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure genügt, während bei Gegenwart grösserer Mengen verschiedener Säuren eine Steigerung des Molybdänüberschusses erforderlich ist; ich habe ihn bis auf 0·14 Mole gesteigert.

Weil ich besonders die Verhältnisse bei den Düngernanalysen ins Auge gefasst habe, sind keine Versuche mit überaus grossen Mengen der verschiedenen Stoffe angestellt; in solchen Fällen, z. B. bei Bodenanalysen, ist vielleicht doppelte Molybdäufällung oder Zitratfällung der ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlags erforderlich.

Die Stoffe, die ich als „Verunreinigungen“ der Phosphorsalzlösung eingeführt habe, waren die folgenden:

Salpetersäure	Kalziumchlorid
Salzsäure	Kaliumaluminiumsulfat
Schwefelsäure	Ferriehlorid
Ammoniumsulfat	Natriumsilikat
Zitronensäure	Arsensäure.

Unter der Voraussetzung, dass sich auf 1 H_3PO_4 12 MoO_3 fällen, entsprechen die in der folgenden Versuchsreihe angeführten Molybdänsäuremengen einem Überschuss an MoO_3 von 0·06 bzw. 0·14 Molen pro Liter. Weiter bedeuten

- v. vollständige Fällung der Phosphorsäure und
u. unvollständige — — — ,

und bei den mit x bezeichneten Versuchen ist die Phosphorsäuremenge der Molybdänniederschläge als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt, wodurch Zahlen von 0·9991 bis 1·0007 gefunden sind, somit Werte, die innerhalb der gestatteten Genauigkeitsgrenzen liegen.

Die Ergebnisse waren als Mole auf 1 Mol H_3PO_4 :

Zugesetzte Molybdänsäure	14·4	19·2
Freie HNO_3 , von der Molybdänlösung herr.	78	105
Gesamtvolum, Liter	44	52

Bei Zusatz von:

HNO_3	{ 12·5	v.	
	{ 25	u.	
	{ 50	u.	v.
HCl	{ 5	v.	
	{ 10	u.	
	{ 20	u.	v.

HCl	20.2, HNO ₃ 5.3 (Königswasser)	v.	
	3.2	v.	
	6.4	u.	v.
H ₂ SO ₄	12.8	u.	v.
	25.7	u.	v.
	31.1	u.	u.
	39		v. x
(NH ₄) ₂ SO ₄	64		v. x Bei 37° während 24 Stunden.
Zitronensäure	1.66	u.	v. x
	3.32		v.
Ca Cl ₂	3.7, HNO ₃ 3.2		v. x
Alaun	1.47, HNO ₃ 6.4		v. x
Fe Cl ₃	1.38, HNO ₃ 6.4	v.	v. x { Im Mg ₂ P ₂ O ₇ waren 0.0002 g. Fe ₂ O ₃ , oder 1/1600 des Gew.
	0.57		v. x { Kalte Molybdäufällung, Stehen über Nacht.
Si O ₂	0.57		v. x
	1.00		v. x
Si O ₂	0.62, Fe Cl ₃ 1.38, Zitronensäure 1.66		v. x
Ca Cl ₂	0.98, Si O ₂ 0.62, Fe Cl ₃ 1.38, Zitronensäure 1.66		v. x

Hieraus ergibt sich, dass bei Fällung mit dem geringen Überschuss an Molybdänlösung nur kleine Mengen von freien Säuren gegenwärtig sein dürfen. Beim grossen Molybdänüberschuss können die Mengen der freien Säuren bedeutend erhöht werden, ohne nachteilig zu wirken; ferner zeigt es sich, dass weder Kieselsäure noch Eisen, Aluminium oder Kalzium in die Niederschläge in solchen Mengen eintreten, dass die Ergebnisse hierdurch zu ungenau werden.

Die Arsensäure wird unter diesen Verhältnissen nur höchst unvollständig gefällt; in einem Versuch mit der grossen Molybdänmenge wurde nur $\frac{1}{31}$ der zugesetzten Arsensäuremenge gefunden, und erst bei stärkerem Erhitzen fällte sich der grösste Teil des Ammoniumarsenomolybdats aus. Die Arsensäure tritt jedoch in beträchtlicheren Mengen, obwohl lange nicht quantitativ, in den Phosphormolybdänniederschlag ein. Drei Versuche, die auf 1 Mol H₃PO₄ die folgenden Molenzahlen von Arsensäure enthielten, und die mit der geringen Molybdänmenge gefällt wurden, gaben:

Arsensäure	
Zugesetzt	Gefunden
0.0033	0.0013
0.0066	0.0029
0.0143	0.0040

Im Allgemeinen berechnen sich die bei neutralen und sauren Phosphatlösungen zu verwendenden Cm.^3 der Molybdänlösung aus folgenden Formeln:

$$\begin{aligned}x_1 &= 0.12a + 345p & x_2 &= 0.34a + 412p \\x &= \text{Cm.}^3 \text{ der Molybdänlösung} \\a &= \text{Cm.}^3 \text{ der Phosphatlösung} \\p &= \text{g. P}_2\text{O}_5\end{aligned}$$

Ein wesentlich grösserer Überschuss an Molybdänlösung ist nur ausnahmsweise nachteilig, stets aber unnötig und kostspielig.

3. Das Auswaschen.

Zum Auswaschen des Molybdänniederschlags habe ich das Dekantierv Verfahren mittels einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung (1% HNO_3 , 5% NH_4NO_3) verwendet, weil nach den Seite 55 angestellten Versuchen die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats in dieser Flüssigkeit geringer ist, als die in Wasser, verdünnter Salpetersäure oder neutraler Ammoniumnitratlösung; man kann jedoch auch kaltes Wasser benutzen (Seite 55; die Löslichkeit in einem Liter Wasser entspricht nur 0.0002 g. P_2O_5), in diesem Falle ist aber der Niederschlag bisweilen zum Durchgehen durch den Filter geneigt. Bei Gegenwart von Metallverbindungen ist wahrscheinlich auch eine saure Waschflüssigkeit zu bevorzugen.

Nach zehnmaligem Dekantieren mit je 20–25 Cm.^3 der Lösung sind die gelösten Stoffe praktisch entfernt.

4. Wägung des Molybdänniederschlags.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure aus dem Gewicht des Ammoniumphosphomolybdats habe ich viele Versuche angestellt, sowohl nach dem Verfahren R. FINKENERS als nach dem C. MEINEKE'schen (siehe A, 2, Seite 52). Beide Methoden sind zur Ermittlung kleiner Phosphorsäuremengen brauchbar; überwiegend habe ich mich der Methode R. FINKENERS, die sich besonders für sehr kleine Phosphorsäuremengen eignet, bedient (IV, B, 1, Seite 26), wobei ich folgendermassen verfahren bin.

Die Phosphorsäurelösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit ungefähr einem Drittel ihres Volums Molybdänlösung versetzt, dann und wann geschüttelt und am nächsten Tage durch einen kleinen Filter filtriert. Der gründlich gewaschene Niederschlag wird in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Flüssigkeit durch denselben Filter in einen tarierten Porzellantiegel filtriert, wonach der Filter mit Wasser ausgewaschen wird. Der Tiegel mit Inhalt wird auf einem Argandbrenner erwärmt (ohne in Kochen zu geraten), bis die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, worauf das Erwärmen nach Ansäuern mit Salpetersäure bis zu Trocknis fortgesetzt wird. Das Feuer wird nunmehr ein wenig verstärkt, und man fährt mit dem Erhitzen fort, bis das Ammoniumnitrat abgeraucht ist. Der gelbe Rückstand, der die

Phosphorsäure als Orthophosphorsäure enthält, ist sehr hygroskopisch und enthält ungefähr 3.75% P_2O_5 .

Nach dem Verfahren C. MEINEKES, das bei grösseren Phosphorsäuremengen zeitersparender ist, gehe ich folgendermassen vor:

Der auf dem Filter gesammelte, sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird nebst dem Filter über dem Argandbrenner getrocknet, wonach die Temperatur langsam gesteigert wird, bis die Filterkohlen verbrannt sind, und der Niederschlag vollständig schwarz geworden ist. Bei lange dauerndem Erhitzen wird der Rückstand unter einer kleinen Gewichtsvermehrung wieder hell; die Reduktion der Molybdänsäure, die die Schwärzung verursacht, ist aber gering, denn die Gewichtsvermehrung ist überhaupt nur bei grösseren Gewichtsmengen merkbar. Die Trennung des Niederschlags vom Filter sowie auch die von mehreren Seiten empfohlenen Vorsichtsmassregeln während des Erhitzens sind völlig überflüssig; man erhält immer bei Parallelversuchen übereinstimmende Resultate. Im Rückstand, der nicht besonders hygroskopisch ist, ist die Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure gegenwärtig.

Mittels dieser Methode habe ich versucht, ein Verfahren für eine genaue gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure auszuarbeiten; denn man konnte ja eine Steigerung der Genauigkeit erwarten, weil die Wägefehler wegen der zur Wägung kommenden, relativ grossen Gewichtsmengen so verschwindend werden.

Es hat sich jedoch ergeben, dass dieses Verfahren nicht so zuverlässig ist, als die auf der Wägung als $Mg_2P_2O_7$ gegründete Methode, weshalb eine Genauigkeit 1:1000 nicht sicher zu erreichen ist; die Ursachen sind die folgenden:

1. Die Verbindung hat keine konstante Zusammensetzung,
2. Die Verunreinigungen der käuflichen Molybdänpräparate beeinflussen die Ergebnisse.

Das Verhältnis P:Mo, das von vielen Chemikern als genau 1:12 angegeben wird, ist nicht konstant, es ist vom Molybdänüberschuss und Volum, von den Konzentrationen der Salpetersäure und des Ammoniumnitrats, sowie von Temperatur und Zeit des Stehens abhängig, wie auch die Gegenwart fremder Stoffe eine Verschiebung des Verhältnisses hervorbringt.

Angestellte Versuche mit Variation der verschiedenen Faktoren.

Ich habe mehrere Versuchsreihen mit variierenden Mengen von sowohl Phosphorsalzlösungen als Monokalium-, Monokalzium- und Trisilberphosphatlösungen angestellt, und immer habe ich bei Innehalten genau derselben Fällungsbedingungen ein gleichmässiges Anwachsen im Verhältnis P:Mo bei steigenden Phosphorsäuremengen konstatieren können. Die Variationen sind bei kalt gefällten Niederschlägen

nicht gross, aber doch zu beträchtlich, als dass man sie bei genaueren Untersuchungen vernachlässigen könnte.

Auf eine detaillierte Angabe der Ergebnisse will ich verzichten; nur soll angeführt werden, dass Versuchsreihen, bei welchen nur die Phosphorsäuremengen variiert wurden, nach 24-stündigem Stehen Gewichtsmengen gaben, die den folgenden mathematischen Formeln entsprechen:

$$\text{Bei } 12^\circ \quad y = \frac{100x}{3.9262 + 0.532x}; \text{ Mittelfehler jeder Bestimmung } \pm 0.0009$$

$$\text{Bei } 20^\circ \quad y = \frac{100x}{3.8974 + 0.650x}; \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \pm 0.0052$$

x bezeichnet die Gewichtsmengen des verwendeten P_2O_5
 y — — — — — der Niederschläge.

Die erste Formel ist aus einer Reihe mit 6 Versuchen, die zweite aus mehreren Reihen mit 19 Versuchen berechnet.

Wenn in einem Diagramm die zugesetzten Phosphorsäuremengen auf der Ordinatenaxe und die Molenprocente Phosphorsäureanhydrid der Niederschläge auf der Abscissenaxe eingetragen werden, erhält man eine lineare Kurve.

Hieraus folgen bei den beiden genannten Temperaturen die nachstehenden Schwankungen im Verhältnis P:Mo:

Mole H_3PO_4 im Liter	0.0008	0.0160
12°	1 : 12.060	1 : 11.922
20°	1 : 12.149	1 : 11.981

Dieses Verhalten deutet nicht auf eine chemische Verbindung im gewöhnlichen Sinne, und die Annahme einer Ausfällung verschiedener konstanten Verbindungen in wechselnden Verhältnissen sowie auch der Bildung fester Lösungen erscheint mir nicht so wahrscheinlich, als die, dass man — wie oft bei schwerlöslichen Verbindungen von Stoffen nicht ausgeprägter Natur — mit einem beweglichen Gleichgewicht zu tun hat.

Bei weiterer Temperaturerhöhung verschiebt sich bei Überschnss von Molybdänsäure das Verhältnis P:Mo noch mehr.

Bei einer Steigerung des Volums ändert sich das Verhältnis P:Mo ein wenig; so wurden in einer Reihe mit 4 Versuchen, wo auf 1 Mol Phosphorsäure das Volum von 66 bis 134 Liter variierte, Verhältnisse gefunden, die sich gleichmässig von 1 : 11.947 bis 1 : 11.957 verschoben.

Steigert man die Salpetersäurekonzentration, findet eine Abnahme der Molybdänsäuremenge des Niederschlags statt; so wurden in 4 Versuchen, bei denen der Salpetersäuregehalt von 280 bis 349 variierte, Verhältnisse gefunden, die von 1 : 11.976 bis 1 : 11.839 gleichförmig anwuchsen.

Variationen der Ammoniumnitratkonzentration beeinflussen auch die Zusammensetzung des Molybdänniederschlags; bei Steigern der Molenkonzentration des Ammoniumnitrats von 62 bis 102 wurde das Verhältnis von 1:11·937 in 1:11·965 geändert.

Der Einfluss des Stehens auf die Ergebnisse, auf welchen A. VILLIERS und FR. BORG¹⁷¹⁾ die Aufmerksamkeit gelenkt haben, geht aus einigen Versuchen hervor, wo die Zeit des Stehens 4, 24 und 72 Stunden betrug, und die Verhältnisse bzw. 1:11·911, 1:11·944 und 1:11·966 gefunden wurden.

Alle diese Versuche haben somit gezeigt, dass das Verhältnis P:Mo im Molybdänniederschlag so beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, dass es bei einigermaßen genauen Bestimmungen nicht zulässig ist, stets das konstante Verhältnis 1:12 zu benutzen. Strebt man nur eine Genauigkeit von höchstens 1:100 an, ist das Verfahren verwendbar; sonst muss man immer dieselben Fällungsbedingungen peinlichst innehalten und auf empirischem Wege die Phosphorsäuremenge bestimmen. Derartige Tabellen habe ich ausgearbeitet, deren Veröffentlichung ich jedoch unterlassen will, weil das Verhältnis nicht allein von den obengenannten Faktoren beeinflusst wird, sondern auch von der Gegenwart fremder Stoffe, was ich für Ferri-chlorid, Salzsäure und Zitronensäure konstatiert habe, und wahrscheinlich ferner von der Zusatzgeschwindigkeit der Molybdänlösung und der Häufigkeit des Schüttelns während des Stehens. Die wesentlichste Ursache meiner Abstandnahme von diesem Verfahren ist jedoch die, dass Molybdänlösungen, die mittels verschiedener künstlichen Molybdänpräparate dargestellt sind, ungleiche Ergebnisse geben können. So habe ich bei völlig gleichartigen Fällungsbedingungen mit 4 mittels Molybdänpräparate verschiedener Reinheit bereiteten Molybdänlösungen die folgenden Verhältnisse gefunden:

1:11·961, 1:11·976, 1:11·982 und 1:12·046.

Die nachgewiesene Abhängigkeit der Zusammensetzung des Molybdänniederschlags von den Fällungsbedingungen beschränkt die allgemeine Verwendbarkeit der Methode in hohem Masse und macht auch die Ausführung recht beschwerlich; besonders aber weil die zuletzt besprochene Fehlerquelle sich augenblicklich nicht beseitigen lässt, wage ich nicht, diese Methode zu empfehlen, wenn eine Genauigkeit von 1:1000 angestrebt wird. Viel einfacher liegt die Sache bei der Molybdän-Magnesiummethode, bei welcher man mit einer Verbindung konstanter Zusammensetzung rechnen darf und deshalb die Verwendbarkeit irgend einer Molybdänlösung leicht feststellen kann. Wenn man kein Phosphat von bekanntem Phosphorsäuregehalt besitzt, sind beispielweise zwei gleich grosse Mengen einer Alkaliphosphatlösung abzumessen und in der einen eine direkte Magnesiumfällung, in der anderen eine solche nach Fällung mit der Molybdänlösung, auszuführen; die Ergebnisse müssen dann mit einer Genauigkeit von mindestens 1:500 unter sich stimmen. Liegt eine unreine Molybdänlösung vor, gibt die mittels dieser ausgeführte Bestimmung einen Mehrbefund von mehreren Milligrammen.

Weil aber das Verhältnis P:Mo bei den mitgeteilten Versuchen nur zwischen 1:11·84 und 1:12·15 schwankt, ist das Verfahren bei Bestimmung kleiner Mengen Phosphors oder Phosphorsäure, voraussichtlich bei Eisen-, Boden- und Wasseranalysen, brauchbar, somit in Fällen, wo die Ergebnisse mit zwei- oder kleineren dreistelligen Zahlen angegeben werden.

Alle die Titrationsmethoden, die auf einem konstanten Verhältnis P:Mo fussen, sind mit demselben Fehler wie die Gewichtsmethoden behaftet. Die Azidimetrie des Molybdänniederschlags habe ich schon oben (S. 55) kurz besprochen; ausserdem habe ich die Bestimmung des Ammoniaks im Niederschlag nach Destillation mit Natron versucht, wobei sich indessen eine noch weit grössere Variation im Verhältnis P:N als im Verhältnis P:Mo ergab. Ob mit Wasser oder mit sauren Flüssigkeiten gewaschen wird, ist hier gar nicht belanglos; denn im ersten Falle habe ich im Verhältnis N:P Werte von 2·86 bis 2·93, im zweiten solche von 2·13 bis 2·36 gefunden.

Beim Erhitzen verliert der Niederschlag kein Ammoniak, so lange er die gelbe Farbe zeigt, die schwarze Verbindung ist dagegen ammoniakfrei.

Wenn F. HUNDESHAGEN^{127c)} angegeben hat, dass er bei der Destillationsmethode keine befriedigende Ammoniakbestimmung erreichen konnte, möchte dieses dadurch verursacht sein, dass er von der Auffassung ausgegangen ist, das Verhältnis N:P sei konstant 3. Wenn er ferner dem gelben Niederschlag eine konstante Zusammensetzung beigelegt hat, wird dieses durch seine eigenen Zahlen widerlegt; denn die von ihm gefundenen P_2O_5 -Mengen in den getrockneten Niederschlägen variieren von 3·72 bis 3·77%, somit unter sich 1·3%. Eine Schwankung im P_2O_5 -Gehalt des Molybdänniederschlags hat schon R. FINKENER¹⁷⁵⁾ wahrgenommen, legt ihr aber keine praktische Bedeutung bei.

VI.

Die Zitratfällungsmethode.

A. Historischer Überblick.

Diese Methode hat sich in den Handelslaboratorien sehr eingebürgert, besonders weil sie zeitersparender als das Molybdän-Magnesiumverfahren ist. Indessen fällt H. LASNE²²⁰⁾ immer unter Zusatz von 10 g. Zitronensäure auf 150 Cm.³ Fällungsflüssigkeit, weil das schnelle Fällen fast immer zu hohe Resultate liefert, in Folge einer teilweisen Bildung von Trimagnesiumphosphat, welches sich bei Gegenwart von Ammoniumzitrat schneller in Magnesiumammoniumphosphat umwandelt, und

A. CAMERON²²¹⁾ versetzt die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags mit 0.1 g. Zitronensäure, weil die Molybdänmethode zu hohe, die Zitratmethode dagegen zu niedrige Resultate gibt.

Die Genauigkeit der Zitratmethode ist oft in Zweifel gezogen worden, und zwar teils wegen der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in ammoniakalischer Ammoniumzitratlösung, teils wegen des Mitausfällens anderer Stoffe (besonders SiO_2 , Ca, Fe, Al).

R. FRESENIUS⁸³⁾ rät von ihrem Gebrauch ab, besonders wenn andere Stoffe im Filtrat bestimmt werden sollen, BRUNNER²²²⁾ legt ihr keine wissenschaftliche Genauigkeit bei, und auf der Versammlung der Chemiker an deutschen Dünglerfabriken und der Handelschemiker zu Hannover, ^{24/11} 1889³²⁾ sowie auch auf der Versammlung der Vorstände und Beamten österr. landwirtsch. Versuchsstat. in Wien ^{30/8} 1890²²³⁾ wurde beschlossen, die Zitratmethode zu gestatten, die Molybdänmethode jedoch in Streitfällen zu verwenden.

Die Angaben über die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats sind recht widersprechend. So findet A. A. BLAIR²²⁴⁾, dass 6 bis 8 g. Zitronensäure 0.0015 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in Lösung halten, L. DE KONINGH²²⁵⁾ gibt an, dass 0.0018 g. P_2O_5 in Lösung bleiben, und er führt weiter an, dass SMETHAM auf 5 g. Zitronensäure 0.0075 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden hat; ausserdem hat A. RINDELL²²⁶⁾ gefunden, dass die Löslichkeit in der mit einem halben Teil Wasser verdünnten MÄRCKERschen Zitratlösung 0.109 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pro Liter entspricht, während G. VILLE²²⁷⁾ angibt, dass besonders auch Kaliumzitrat das Magnesiumammoniumphosphat löst. Weil die Fällung immer in ammoniakalischer Lösung bewerkstelligt wird, berührt die Angabe A. BOLIS²²⁸⁾ über die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in konzentrierter, neutraler Ammoniumzitratlösung diese Frage kaum.

Um das Lösen des Magnesiumammoniumphosphats zu vermeiden, versetzen BRASSIER²²⁹⁾, A. A. BLAIR²²⁴⁾, C. GLASER²³⁰⁾, J. LAUBHEIMER²³¹⁾ und A. CAMERON²²¹⁾ nur mit der zur Lösung der mittels Ammoniak gefällten Phosphate notwendigen Menge Zitronensäure, während L. v. SZELL^{102a)} einen kleinen Überschuss von Ammoniumzitrat benutzt, und auch O. REITMAIR²³²⁾ behauptet, dass ein Überschuss von Zitrat notwendig ist.

Die am häufigsten benutzten Zitratlösungen sind:

M. MÄRCKER^{33b)}: 550 g. Zitronensäure werden mit 2000 g. Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0.91, und der erforderlichen Wassermenge auf 5 Liter gebracht.

A. PETERMANN^{33c)}: Eine neutrale Lösung von Ammoniumzitrat, spez. Gew. 1.09, wird pro Liter mit 50 Cm.³ Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0.91, versetzt.

L. v. SZELL¹⁰²⁾: 300 g. Zitronensäure werden unter Zusatz von 1 Liter Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0.91, bis auf 3 Liter gelöst.

Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats lässt sich auch durch einen grossen Überschuss von Magnesiumsalz erniedrigen: O. REITMAIR²³²⁾ gibt jedoch an, dass die Fällung immer unvollständig ist, dagegen teilen DEROIDE²³³⁾,

G. VILLE²²⁷⁾ und F. GLASER²³⁴⁾ mit, dass die Fällung in diesem Falle vollständig wird; O. REITMAIR²³²⁾, der das doppelte der bisher normierten Magnesiummenge verwendet, führt an, dass der Überschuss sich nach der Menge des verwendeten Ammoniumzitrats und der sonst vorhandenen, Doppelsalze bildenden, Säuren zu richten hat, A. PETERMANN²³⁵⁾ gibt 60 Cm.³ Magnesiumlösung an, und A. GRUPE und B. TOLLENS²³⁶⁾ benutzen das Dreifache der berechneten Menge.

Wenn man die Phosphorsäuremenge des Magnesiumniederschlags mittels der Urantitration ermittelt, wie A. HERZFELD und G. FEUERLEIN²³⁷⁾, G. WILLE²²⁷⁾, H. ALBERT und L. SIEGFRIED²³⁸⁾, R. WAGNER²³⁹⁾, MALOT²⁵⁾ und M. A. v. REIS²⁴⁾ vorgeschlagen haben, ist die Zusammensetzung des Niederschlags ohne Belang, sowie auch wenn man den Niederschlag löst und wieder fällt, was von A. A. BLAIR^{224a)}, A. HERZFELD und G. FEUERLEIN²³⁷⁾, A. CAMERON²²¹⁾, C. GLASER²³⁰⁾ und A. GRUPE und B. TOLLENS²³⁶⁾, eventuell unter Zusatz von ein wenig Zitronensäure, empfohlen wird.

Um das Mitausfällen von Kalzium zu vermeiden, wird nach E. AUBIN²⁴⁰⁾, N. v. LORENZ²⁴¹⁾, A. CAMERON²²¹⁾ und O. REITMAIR²³²⁾ zuerst aus essigsaurer Lösung mit Ammoniumoxalat gefällt oder mit Schwefelsäure abgeraucht; Kalzium soll nach O. REITMAIR²⁴²⁾ zum Mitausfällen geneigter sein als Eisen und Aluminium.

Die Methode wird oft als eine Kompensationsmethode bezeichnet, weil die unvollständige Fällung der Phosphorsäure durch das Mitausfällen von etwas Kalzium ausgeglichen werden soll, z. B. von N. v. LORENZ²⁴¹⁾, O. REITMAIR²⁴²⁾ und S. W. JOHNSON¹³⁹⁾. A. KÖNIG²⁴³⁾ findet ca. 0.4% weniger nach der Zitratmethode als nach dem Molybdänverfahren, wogegen BRUNNER²²²⁾, A. HERZFELD und G. FEUERLEIN²³⁷⁾ sowie auch N. v. LORENZ^{241a)} nach der Zitratmethode zu viel finden.

Die Gegenwart von Kieselsäure in der zu fällenden Flüssigkeit wird fast immer als sehr lästig angesehen, und deshalb wird entweder Aufschliessen mit Schwefelsäure oder, bei Verwendung von Salzsäure, Abdampfen angeraten; M. WEIBULL²⁴⁴⁾ verhindert jedoch ihr Mitausfällen durch Zusatz von Ferri- oder Aluminiumsalzen.

Statt der allgemein verwendeten Chlormagnesiumlösung wird in mehreren Ländern eine Magnesiumzitratlösung (I. S. WELLS²⁴⁵⁾, V. EDWARDS²⁴⁶⁾, DEROIDE²³³⁾) und von C. GLASER²³⁰⁾ eine Magnesiumsulfatlösung benutzt, während H. NEUBAUER²⁴⁷⁾ in Vorschlag gebracht hat, 5 g. Ammoniumsulfat in der zu fällenden Flüssigkeit zu lösen, um den Niederschlag weiss zu erhalten.

O. REITMAIR²⁴²⁾ rät an, die Fällung in ammoniakalischer Lösung auszuführen; BRUNNER²²²⁾, I. H. VOGEL²⁴⁸⁾, FR. SEYFERT²⁴⁹⁾, C. MÜLLER²⁵⁰⁾ und M. A. v. REIS^{24b)} fällen in schwach ammoniakalischer Lösung und versetzen nachher mit Ammoniak; letztere Ammoniakzugabe ist nach A. KÖNIG^{243a)} unnötig.

Die Zeit des Stehens, bevor man die Abfiltrierung des Magnesiumniederschlags bewerkstelligt, wird von L. DE KONINGH²²⁵⁾ zu 48 Stunden, von M. MÄRCKER²⁵¹⁾ (bei Ackererden) zu 24—48 Stunden, von A. PETERMANN²³⁵⁾ zu 12—14 Stunden,

von C. GLASER²³⁰⁾ und W. HOFFMEISTER²⁵²⁾ zu 12 Stunden (letzterer empfiehlt oftmaliges Rühren), von L. v. SZELL^{102c)} zu 6—12 Stunden, von BRUNNER^{222a)} zu 6 Stunden, von W. HESS²⁵³⁾ zu 2—3 Stunden, von V. EDWARDS²⁴⁶⁾ zu 2·5 Stunden, von L. v. SZELL^{102c)}, I. H. VOGEL²⁴⁸⁾ und C. MÜLLER²⁵⁰⁾, nach Rühren (FR. SEYFERT²⁴⁹⁾ benutzt hierzu eine Federfahne), zu 2 Stunden, von M. A. v. REIS^{24b)}, nach 1-minütigem Rühren, zu 10 Minuten bemessen; ferner wird vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten^{33b)} vorgeschrieben, während einer halben Stunde auszurühren und nach einer Stunde zu filtrieren, und nach den Beschlüssen der Versammlung der Vorstände und Beamten österr. landwirthschaftl. Versuchsstat. in Wien ^{30/8} 1890²²³⁾ wird eine halbe Stunde ausgeschüttelt.

F. GLASER²³⁴⁾ findet, wie es H. NEUBAUER¹⁰⁰⁾ früher bei den nach WAGNER's Molybdänmethode dargestellten Magnesiumniederschlägen erwiesen hat, auch bei den zitratgefällten einen Verlust an Phosphorsäureanhydrid beim Glühen auf dem Gebläse.

E. G. RUNYAN und H. W. WILEY²⁵⁴⁾ steigern, bei der Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure, deren Gehalt durch Versetzen mit einer bekannten Menge einer Phosphatlösung.

B. Eigene Untersuchungen.

1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats.

In ähnlicher Weise wie früher (IV, B, 1, Seite 25) wurde auch hier die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumzitrat und ausserdem noch mit Zusatz von Chlorammonium und Magnesiumchlorid ermittelt. Die Menge der gelösten Phosphorsäure wurde wie früher nach der Methode R. FINKENERS (V, B, 4, Seite 60) bestimmt, nachdem die Ammoniumsalze verflüchtigt und die Kohlen der Zitronensäure verbrannt waren.

Die Löslichkeit wurde bei Gegenwart von 0·05 Molen $MgCl_2$ pro Liter so verringert, dass eine quantitative Bestimmung sich nicht ausführen liess. Bei den mit x bezeichneten Ergebnissen habe ich entsprechende Versuche mit Zusatz der genannten Menge Magnesiumchlorid unternommen.

Ich gebe hier die Resultate, als Mole pro Liter, wieder:

I		II		III	
Enthalten 1·2 NH_3 und Ammoniumzitrat	Phosphorsäure gelöst	Enthalten 1·2 NH_3 , 0·375 NH_4Cl und Ammoniumzitrat	Phosphorsäure gelöst	Enthalten 0·48 Ammoniumzitrat und NH_3	Phosphorsäure gelöst
0·03	0·00018	0·095x	0·00022	0·3	0·00293
0·06x	0·00031	0·190x	0·00045	0·6	0·00199
0·12x	0·00046			1·2	0·00169
0·24	0·00083			2·4	0·00120
0·48	0·00169				

Die Ergebnisse der Versuchsreihen I und II sind auf Figur 2, die der dritten Reihe auf Figur 3 verzeichnet.

Die Temperatur war nicht konstant; sie betrug jedoch ungefähr 20°.

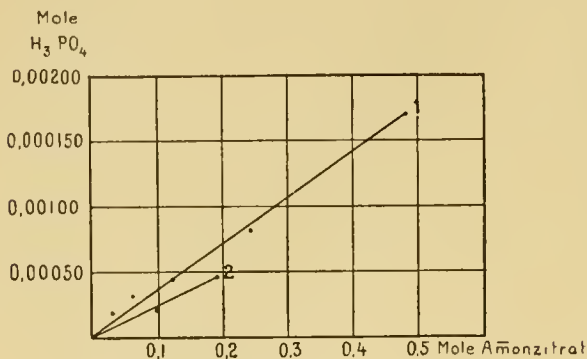


Fig. 2.

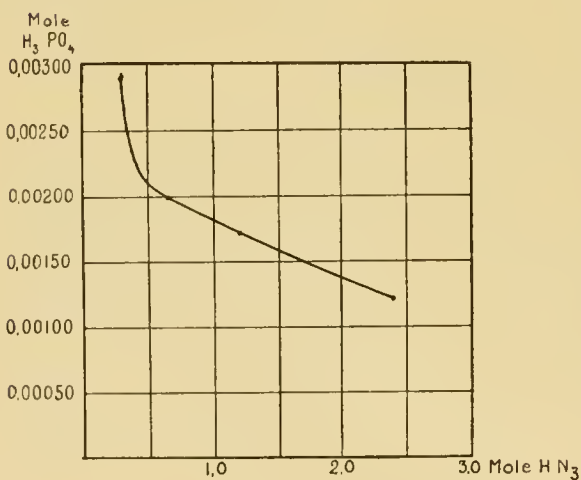


Fig. 3.

Aus der Figur 2 ersieht man, dass die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats der Ammoniumzitratkonzentration nahezu proportional anwächst, während eine Chlorammoniumzugabe, der Vermehrung der NH_4^+ -Ionen wegen, die Löslichkeit erniedrigt.

Figur 3 erweist in ähnlicher Weise wie Figur 1 (Seite 26) eine starke Vergrößerung der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats bei abnehmendem Ammoniakgehalt, die sich hier noch früher zeigt als dort, weil ja auch die Löslichkeit weit grösser ist; daher sind auch die Grössen der Einheiten der Figur 3 weit kleiner als die der Figur 1.

Der früher erwähnte Versuch A. RINDELL's (Seite 65) stimmt mit meinen einigermaßen entsprechenden ungefähr überein; denn $\frac{2}{3}$ Liter MÄRCKER's Zitratlösung enthält 0,35 Mole Ammoniumzitat und 2,9 Mole Ammoniak, und das Ergebnis beträgt 0,001 Mole H_3PO_4 ; es ist demnach sowohl mit der ersten als mit der dritten Reihe meiner Versuche vergleichbar.

Der Befund A. BOLIS' (s. S. 65) gegenüber einer 1,9 molaren, neutralen Ammoniumzitratlösung ist sicherlich viel zu klein (Maximum 0,00045 Mole pro Liter), weil er die Lösungen schon nach 24 Stunden abfiltriert hat. Weiter gibt er die Zahlen auf die verwendete Menge $MgNH_4PO_4$ an, was ja keinen Zweck hat, und hierdurch hat sich R. SORGE²⁵⁵⁾ irre führen lassen, indem er das angegebene Mittel aus 4 unter sich schlecht stimmenden Ergebnissen mit seinen Zahlen verglich.

2. Zitratfällung ohne Zusatz fremder Stoffe.

a. Fällung der Phosphorsäure aus kalter Lösung.

Die angestellten Versuche sind wie früher unter Kenntnis aller Konzentrationsverhältnisse ausgeführt. Es wurde also die Phosphorsalzlösung mit der nach MÄRCKER üblichen Menge Ammoniumzitrat versetzt, und nach einer eventuellen Chlorammoniumzugabe wurden Ammoniak und Magnesiumchlorid hinzugesetzt.

Auf einem Mol H_3PO_4 betrug das Gesamtvolum 50 Liter, es waren 9.15 Mole Ammoniumzitrat gegenwärtig, die Niederschläge wurden nach 2-stündigem Stehen abfiltriert und die Flüssigkeiten während des Stehens wiederholt geschüttelt.

NH_4Cl	NH_3	0.8 MgCl_2	1.6 MgCl_2	3.2 MgCl_2
0	50	s. Z. 0.9922	s. Z. 1.0047	...
	25	s. Z. 0.9944	s. Z. 1.0003 l. Z. 0.9966x	s. Z. 1.0050
20	25	s. Z. 1.0053 l. Z. 0.9944

Es ergibt sich, dass ein Magnesiumüberschuss an 0.8 Mole pro 50 Liter zu gering ist, um die Fällung vollständig zu machen, und dass ferner die Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe von grossem Belang ist, weshalb die Methode keine zuverlässige ist.

In dem mit x bezeichneten Versuch habe ich eine Magnesiumbestimmung im geglühten Niederschlag ausgeführt, die eine vollständige Fällung der Phosphorsäure ergab; es fällt sich somit bei schneller Zugabe der Magnesiumchloridlösung etwas $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, bei langsamer dagegen etwas $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

b. Fällung der Phosphorsäure aus heisser Lösung.

Genau wie oben habe ich eine Versuchsreihe ausgeführt; nur wurden die Lösungen vor dem Magnesiumzusatz bis zu eben eintretendem Blasenwerfen erhitzt, und die Flüssigkeiten standen 4 Stunden unter oftmaligem Umschütteln da. In dieser Weise entsteht der Niederschlag nicht sofort; er kommt erst nach Umschütteln während einiger Zeit zum Vorschein, ist ziemlich grosskristallinisch und heftet an der Gefässwand ziemlich fest, weshalb auf deren Reinigung mit einer Federfahne die Aufmerksamkeit zu lenken ist; beim Glühen auf dem Gebläse vermindert sich das Gewicht nur um wenige Zehntelmilligramme.

So wurden die folgenden Zahlen erzielt:

NH_4Cl	NH_3	0.8 MgCl_2	1.6 MgCl_2	3.2 MgCl_2
0	50	s. Z. 0.9962	...	s. Z. 1.0003
	25	...	l. Z. 0.9991	...
20	50	s. Z. 0.9991
	25	s. Z. 0.9894	s. Z. 0.9991	s. Z. 0.9987 l. Z. 1.0000

In dieser Weise ausgeführt, liefert die Zitratfällungsmethode, wie man sieht, zuverlässige Resultate, wenn der Magnesiumüberschuss zum wenigsten 1·6 Mole pro 50 Liter beträgt; ferner beeinflusst die Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe nicht die Ergebnisse.

c. Abschliessende Fällungsversuche.

Nach den obenstehenden Ergebnissen schlage ich folgendes Verfahren vor:

50 Cm.³ der Phosphatlösung werden mit 25 Cm.³ der Ammoniumzitratlösung (III, C, S. 18) und 25 Cm.³ einer 10-prozentigen Ammoniakflüssigkeit versetzt und im bedeckten Gefäss bis zum Blasenwerfen erhitzt, wonach 30 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung eingegossen werden. Die Flüssigkeit wird wiederholt geschüttelt und nach mindestens vierstündigem Stehen filtriert. Die weitere Behandlung ist die übliche.

Mit verschiedenen Mengen Phosphorsäure, übrigens aber unter den oben genannten Fällungsbedingungen, wurde gefunden:

Stehen, Stunden	Phosphorsäure		Magnesiumpyrophosphat Differenz, gram.
	Zugesetzt	Gefunden, (Die zugesetzte Menge = 1 gerechnet)	
4	1·0	In vier Versuchen 0·9991—0·9997	÷ 0·0003—0·0001
4	0·6	0·9987	÷ 0·00024
4	0·4	0·9965	÷ 0·00046
4	0·2	0·9941	÷ 0·00038
24	0·2	In zwei Versuchen 1·0003 und 0·9987	+ 0·00002 und ÷ 0·00008

Wie ersichtlich, ist die Fällung bei den kleinen Phosphorsäuremengen nach 4-stündigem Stehen kaum beendet, und in diesem Falle ist Stehen über Nacht somit ratsam.

Ferner soll erwähnt werden, dass bei einer Steigerung des Ammoniumzitratgehalts eine entsprechende Vergrösserung des Magnesiumüberschusses notwendig ist; so stellte es sich heraus, dass nach einem Zusatz von 30 Cm.³ Ammoniumzitratlösung (Konz. 11 Mole) und Fällung wie oben mit 30 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung nur 0·9944 der zugesetzten Phosphorsäure gefunden wurden; bei einer Erhöhung der Menge der Magnesiumlösung auf 40 Cm.³ (Magnesiumüberschuss 2·4 Mole) wurden dagegen 1·0007 gefunden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es möglich ist, die Phosphorsäure mittels der Zitratmethode mit einer Genauigkeit von 1:1000 zu bestimmen, wenn die Fällung heiss vorgenommen wird, der Überschuss an Magnesiumchlorid hinreichend gross ist, und das Stehen hinreichend lange dauert.

3. Zitratfällung bei Zusatz fremder Stoffe.

a. Bei Gegenwart von Kalziumchlorid.

Die erste Versuchsreihe wurde mit variierenden Kalziumchloridmengen ausgeführt, die Fällung erfolgte aus heisser Lösung, und die Niederschläge wurden nach vierstündigem Stehen abfiltriert.

Die Konzentrationen waren:

		Mole CaCl_2	Gefundene Phosphorsäure
Ammoniumzitrat.....	9.15 Mole		
Magnesiumchlorid....	1.6 —		
Ammoniak	25 —	0.175	0.9991
Chlorammonium.....	29 —	0.35	0.9997
		0.70	1.0035
Gesamtvolum.....	50 Liter	1.40	Beim Erwärmen trübte sich die Flüssigkeit

Bei dieser Ammoniumzitratkonzentration lässt sich diese Fällungsmethode somit nur bei Gegenwart geringerer Mengen Kalziumverbindungen verwenden.

Ferner wurde eine Reihe mit Zusatz von einer dem Salze $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ziemlich genau entsprechenden Menge Kalziumchlorid ausgeführt (bei dem ersten Versuch war jedoch nur die Hälfte dieser Menge gegenwärtig), und hier wurden ausserdem die in den Niederschlägen enthaltenen Kalziummengen ermittelt (siehe VIII, A, 3).

Die Ammoniakkonzentration betrug überall 50 Mole, die übrigen Konzentrationen waren auf 1 Mol Phosphorsäure:

	1	2	3	4	5	6
	Heiss gefällt, 24-stündiges Stehen				Kalt gefällt, 3-stünd. Stehen	
					s. Z.	l. Z.
Kalziumchlorid	0.25	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
Ammoniumzitrat	9.15	9.15	11.0	11.0	11.0	11.0
Magnesiumchlorid	1.6	1.6	1.6	2.4	2.4	2.4
Ammoniumchlorid	29	29	29	39	39	39
Volum, Liter.....	51	51	53	56	56	56

Die Ergebnisse waren:

Die aus dem Gewicht des Niederschlags gefundene H_3PO_4 ..	1.0016	1.0038	1.0013	1.0013	1.0041	1.0072
Die Kalziummengen der Niederschläge	0.0093	0.0311	0.0410	0.0180	0.0143	0.0653
Die wahren Phosphorsäuremengen	1.0003	0.9994	0.9955	0.9988	1.0021	0.9980

Die wahren Phosphorsäuremengen sind unter der Voraussetzung berechnet, dass das Kalzium als $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in den geglühten Niederschlägen enthalten ist (und

somit wahrscheinlich als CaNH_4PO_4 gefällt ist), indem die Kalziummengen, mit $\frac{\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ multipliziert, von der gefundenen Phosphorsäure subtrahiert sind.

Nr. 1. Der kleinen Ca-Konzentration wegen enthält der Niederschlag die geringste Menge Kalzium, jedoch ist das Ergebnis ein wenig zu hoch; es wird aber bei Berücksichtigung des Kalziumgehalts verbessert.

Nr. 2. Hier ist mehr als dreimal so viel Kalzium in den Niederschlag eingetreten; das Ergebnis wird aber gut, wenn darauf Bezug genommen wird.

Nr. 3. Der Kalziumgehalt des Niederschlags ist noch grösser; die Fällung ist aber wegen der Vergrößerung der Ammoniumzitratkonzentration unvollständig (vgl. Seite 70).

Nr. 4. Weil hier sowohl die Konzentration des Ammoniumzitrats als die des Magnesiumsalzes vergrößert ist, ist die Fällung vollständig, und ferner ist die Kalziummenge des Niederschlags verringert.

Nr. 5 und 6. Diese Versuche erweisen wieder die Unzuverlässigkeit der kalten Fällung. Beim schnellen Zusatz der Magnesiumlösung tritt nicht sehr viel Kalzium in den Niederschlag ein, er enthält aber etwas Trimagnesiumphosphat, und das Ergebnis wird zu hoch; bei langsamer Zugabe der Magnesiumlösung tritt so viel Kalzium in den Niederschlag ein, dass die Bildung von ein wenig $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ gar nicht zum Vorschein kommt. Dasselbe Verhältnis (höheres Ergebnis bei langsamer als bei schneller Fällung) hat sich bei der Analyse von reinem Monokalziumphosphat (III, A, Seite 16) gezeigt, indem beim schnellen Zusatz 1.0065, beim langsamen aber 1.0095 gefunden wurde.

Die heisse Fällung ist somit auch bei Gegenwart von geringeren Kalziummengen besser als die kalte, jedoch ist die Erreichung einer Genauigkeit von 1:1000 nicht sicher, wenn nicht die Kalziummenge des Niederschlags ermittelt wird.

In Bezug auf die heisse Fällung ist noch zu erwähnen, dass sich die Flüssigkeit beim Sieden trübt; weil das Ziel des Erhitzens wesentlich eine Verzögerung der Fällung ist, ist Siedehitze nicht notwendig.

Eine sowohl theoretisch als praktisch beachtenswerte Erscheinung ist die Hinderung oder Verzögerung der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats bei Gegenwart grösserer Mengen Kalzium- (sowie auch Aluminium- und Ferri-) Verbindungen.

Dasselbe Verhalten weinsäurehaltigen Lösungen gegenüber ist schon besprochen (II, D, 2, Seite 14), und auch die Beobachtung G. VILLES (Seite 65) weist nach derselben Richtung hin.

Ich habe nur einige qualitative Versuche angestellt, bei welchen die kalt gemischten Flüssigkeiten nach halbstündigem Umschütteln beurteilt wurden.

Auf 1 Mol Phosphorsäure betrug das Volum...	83 Liter
Die Ammoniakkonz.	77 Mole
Die eventuelle Magnesiumkonz.	4.4 —
— — Chlorammoniumkonz.	61 —

Ammonium- zitratkonzentr.	2.25 Ca Cl ₂	4.5 Ca Cl ₂	9.0 Ca Cl ₂	18.0 Ca Cl ₂
6.75	Wurden vor der Magnesiumzugabe getrübt			
13.5	Kristallin. Niederschlag	Schwache Trübung vor der Magnesiumzugabe. Wenige Kristalle	Kein Niederschlag	Schwache Trübung. Wenige Kristalle
27.0	Kristallin. Niederschlag	Kristallin. Niederschlag	Wenige Kristalle	Kein Niederschlag

Dieses Verhalten erklärt sich wahrscheinlich folgendermassen: Kalziumionen (und besonders Aluminium- und Ferriionen) bilden in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumzitat (und -tartrat) Komplexe, wodurch die Konzentrationen der Metallionen in solchem Grade vermindert werden, dass bei hinreichender Ammoniumzitratkonzentration das Löslichkeitsprodukt der Phosphate nicht erreicht wird. Diese Komplexe sind wahrscheinlich zweier Arten, solche, die entstehen, wenn das Verhältnis Zitronensäure: Kalzium 0.75 bis 3 beträgt, und zur weiteren Komplexbildung mit dem Phosphation fähig sind, und solche, die bei verhältnismässig grösseren Zitronensäuremengen entstehen (das Verhältnis Zitronensäure: Kalzium 6 oder darüber) und mit dem Phosphation nicht Komplexe bilden.

Ersterenfalls tritt mutmasslich ein Kalziumatom mit nur einer seiner Valenzen statt des Hydroxylwasserstoffs eines Molekels Zitronensäure ein, und die zweite Valenz ist zur Komplexbildung mit dem Phosphation fähig; im zweiten Falle ist das Kalziumatom mit beiden Valenzen statt des Hydroxylwasserstoffs zweier Molekeln Zitronensäure eingetreten, und die weitere Komplexbildung mit dem Phosphation ist verhindert.

In Betreff der Kieselsäure benutzt M. WEIBULL (Seite 66) eine ähnliche Komplexbildung zur Hinderung der Kieselsäurefällung.

b. Bei Gegenwart von Ferrichlorid und Kaliumaluminiumsulfat.

Die Konzentrationen betrugen (siehe die umstehende Tabelle).

Das Eisen in den Niederschlägen ist wahrscheinlich als Ferrioxyd gegenwärtig, denn dieselben sind gelblich gefärbt, und die Bestimmung stimmt unter dieser Voraussetzung besser, als wenn man FePO_4 annimmt. Diese Rechnungsweisen geben nämlich bei Nr. 2 und 3 0.9997 und 1.0013 bzw. 1.0004 und 1.0030.

Wie ersichtlich, ist die heisse Fällung bei grösseren Mengen Ferrichlorid als 0.69 Mole nicht zuverlässig, während die kalte Fällung schon mit dieser Menge zu hohe Zahlen gibt.

Bei Gegenwart grosser Mengen Ferrisalze trifft dieselbe Erscheinung wie bei den Kalziumsalzen ein.

Ammoniumzitrat	9.15 Mole
Magnesium	1.6 —
Ammoniumchlorid	29 —

	1	2	3	4	5	6	7
	Heiss gefällt				Kalt gefällt		Heiss gefällt
					s. Z.	l. Z.	
Ferrichlorid	0.69	0.69	1.00	1.38	0.69	0.69	...
Alaun	0.74
Ammoniak	25	50	50	25	25	25	50
Volum, Liter	50	51	51	50	47	47	51
Gefundene Phosphorsäure	1.0007	1.0007	1.0035	1.0056	1.0075	1.0069	1.0013
Fe ₂ O ₃ , kolorimetrisch im Niederschlag.	...	0.0007	0.0015

c. Bei Gegenwart von Ammoniumsulfat.

Weil die Niederschläge nie völlig kohlenfrei sind, habe ich die Angabe H. NEUBAUER'S (Seite 66) geprüft, nach welcher man durch Zusatz von 5 g. Ammoniumsulfat rein weisse Glührückstände erreichen kann.

Seine Angabe hat sich bestätigt; die Glührückstände sind merkwürdigerweise schön weiss, und Schwefelsäure enthalten sie nicht, jedoch fallen die Ergebnisse zu hoch aus und zwar in verschiedenem Grade, wie auch die Niederschläge beim Glühen auf dem Gebläse beträchtlich an Gewicht verlieren.

Von den drei angestellten Versuchen wurde bei Nr. 1 in gewöhnlicher Weise gefällt, nur waren 5 g. Ammoniumsulfat in der zu fällenden Phosphorsalzlösung gelöst; bei den beiden anderen wurde mit einer Magnesiumlösung gefällt, die statt Chlorammoniums 5 g. Ammoniumsulfat enthielt. Die Fällung erfolgte in erhitzter Lösung.

Die Konzentrationen waren die gewöhnlichen, nur waren 13 Mole (NH₄)₂SO₄ gegenwärtig.

Die Ergebnisse waren:

	Nach Glühen auf dem	
	Bunsen- brenner	Gebläse
1	1.0097	1.0038
2	1.0103	1.0028
3	1.0060	1.0050

Diese Zahlen erreichen nicht den geforderten Genauigkeitsgrad, und die Zitratfällung ist somit bei Gegenwart grösserer Mengen Sulfate nicht ratsam.

Dieses noch unerklärte Verhalten mag wohl der Schwefelsäure eigentümlich sein; jedenfalls gaben Versuche mit Zusatz von grösseren Mengen Ammoniumnitrat und Ammoniummolybdat richtige Ergebnisse und graue Glührückstände. Dieselbe nachteilige Wirkung der Sulfate ist bei der gewöhnlichen Magnesiumfällung seit lange bekannt, weshalb man die mittels Magnesiumsulfats bereitete Magnesiumlösung aufgegeben hat; hier mag wohl ein analoger Fall vorhanden sein.

d. Bei Gegenwart von Kieselsäure.

Die Zitratfällungsmethode lässt sich bei Gegenwart von Natriumsilikat nicht verwenden, weil sich beim Zusatz von Ammoniak Kieselsäure ausfällt. Sind nur geringe Silikatmengen gegenwärtig (0.034 Mole SiO_2), trübt sich die Flüssigkeit erst beim Erhitzen.

Auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ferrisalz ist die Fällung aus heisser Lösung nicht verwendbar; denn bei Zusatz von 0.55 Molen FeCl_3 und 0.14 Molen SiO_2 wurden 1.0301 Phosphorsäure gefunden, und mit grösseren Mengen Kieselsäure fällte sich beim Erhitzen etwas davon. Die kalte Fällung gibt auch in solchem Falle zu hohe Resultate; so fand ich 1.0160 Phosphorsäure in einem Versuch, der Nr. 6 an Seite 74 entsprach, nur waren ferner 0.28 Mole SiO_2 gegenwärtig. Weil überhaupt die kalte Zitratfällung unzuverlässige Zahlen gibt, ist somit auch die Methode M. WEIBULL's (s. Seite 66) bei kleineren Silikatmengen nicht empfehlenswert.

e. Bei Gegenwart von Arsensäure.

Bei Fällung einer heissen Lösung mit 1 Mol H_3PO_4 und 0.0033 Molen H_3AsO_4 wurden insgesamt 1.0034 gefunden; somit fällt sich wahrscheinlich bei Verwendung der Zitratmethode die Arsensäure quantitativ. Um die E. D. CAMPBELL'sche Angabe (V, A, 1, Seite 50) zu prüfen, wurden 1 Mol H_3PO_4 und 0.0132 Mole H_3AsO_4 mit Salzsäure und Oxalsäure zu Trocknis abgedampft, wonach die Zitratfällung 1.0094 ergab. Es deutet dieses auf eine Verflüchtigung von etwa $\frac{1}{4}$ der Arsenmenge, und man hat somit bei so grossen Arsensäuremengen mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

f. Zusammenfassung.

Diese Versuche haben erwiesen, dass die Zitratfällungsmethode unsicher ist, wenn Kalziumverbindungen, Sulfate und besonders Arsensäure und Kieselsäure gegenwärtig sind; die heisse Fällung kann man dagegen bei nicht zu grossen Ferrisalz- und Aluminiummengen benutzen, sowie auch bei geringeren Mengen Kalziumsalze unter Verwendung grosser Überschüsse an Ammoniumzitrat und Magnesiumlösung; jedoch ist eine Ermittlung des Kalziumgehalts im Niederschlag ratsam, wodurch aber die Methode unpraktisch wird.

Die Zitratfällungsmethode ist somit bei weitem nicht so allseitig verwendbar wie die Molybdän-Magnesiummethode.

Ich halte auch die Molybdän-Magnesiummethode für zuverlässiger und leichter ausführbar als eine doppelte Zitratfällung oder eine solche mit vorhergehender

Abscheidung der Kieselsäure und des Kalziums und habe deshalb keine Versuche angestellt, um zu entscheiden, inwiefern gefällte Kieselsäure oder gefälltes Kalziumoxalat Phosphorsäure zurückhält.

VII.

Die Hydratation der Pyrophosphorsäure.

A. Historischer Überblick.

Wie bekannt gehen saure Orthophosphate beim Erhitzen in Pyrophosphate über, was man bei den Phosphorsäurebestimmungen zu berücksichtigen hat.

Die Rückwandlung in Orthophosphorsäure beim Stehen verdünnter, wässriger Lösungen von Pyrophosphorsäure erfolgt, wie C. MONTEMARTINI und U. EGIDI²⁵⁶⁾ erwiesen haben, sehr langsam als eine Reaktion erster Ordnung. Beschleunigend wirkt sowohl eine Temperatursteigerung als eine Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration, und BERTHELOT und G. ANDRÉ²⁵⁷⁾ haben hiermit übereinstimmend gefunden, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung in direktem Verhältnis zur Konzentration der Säure wächst.

Bei der Untersuchung von Pyrophosphaten kocht man in der Regel die Lösung mit Säure; jedoch teilt H. ROSE^{65g)} mit, dass selbst nach mehrstündigem Kochen mit Salz- oder Salpetersäure bis zu 1 % zu wenig gefunden wird, und nach R. WEBER²⁵⁸⁾ ist Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure am besten. Indessen rät H. ROSE^{65g)} ab, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen zu erhitzen, weil sich in solchem Falle etwas Phosphorsäure verflüchtigt. R. FRESSENIUS^{3d)} gibt einige Versuche an, deren Ergebnisse jedoch nicht mit den in Verwendung kommenden Salpetersäuremengen stimmen, was vielleicht in einer unrichtigen Zusammensetzung des gewogenen Magnesiumphosphats begründet ist, und über die Dauer des Erhitzens gibt er nichts an. Weiter teilt er^{13g)} mit, dass auf nassem Wege die Überführung nur dann eine vollständige ist, wenn die zugesetzte Säure mit der Base eine unlösliche Verbindung bildet.

Bei Analysen von Düngemitteln, die erhitzt worden sind (besonders den sogenannten Doppelsuperphosphaten), empfiehlt S. DREWSSEN²⁵⁹⁾, mit Salpetersäure während 20 Minuten zu kochen; auf der Versammlung der Versuchsstationen und der Handelschemiker zu Bremen²⁶⁰⁾ 18/9 1890 wurde Kochen mit 10 Cm.³ rauchender Salpetersäure auf 25 Cm.³ der Doppelsuperphosphatlösung vereinbart, die Wienerversammlung der Vorstände und Beamten österr. landwirtschaftl. Versuchsstat.^{223a)} 30/8 1890 nahm einstündiges Erhitzen auf dem

Sandbad von 25 Cm.³ der Lösung mit 50—75 Cm.³ Wasser und 10 Cm.³ rauchender Salpetersäure an, F. KRETSCHMER²⁶¹) kocht 50 Cm.³ der Lösung mit 10 Cm.³ Salpetersäure 10 Minuten lang, und PIRON und NAY DE MEZENCE²⁶²) erhitzen nach Ansäuern mit Salpetersäure bis nahe an den Siedepunkt während einer Stunde.

TH. PFEIFFER²⁶³) schliesst Präzipitate mit Königswasser, konzentrierter Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Salpetersäure auf, die besser sind als Salzsäure; C. SCHUMANN^{77a}) benutzt zum Aufschliessen von Guano halbstündiges Kochen von 10 g. Substanz mit 100 Wasser und 40 Cm.³ Salpetersäure (spez. Gew. 1.2), wobei die Kieselsäure bis auf Spuren ungelöst bleibt.

Schmelzen mit Alkalikarbonaten soll nach H. ROSE^{66h}) und R. FRESENIUS^{13g}) bei Phosphaten der alkalischen Erden nicht ausreichen; C. GILBERT²⁶) hält jedoch bei Untersuchungen von Guano eine Schmelzung mit Natriumkarbonat und Kaliumchlorat für besser als die Säurebehandlung, was auch R. FRESENIUS, M. MÄRCKER und G. L. ULEX²⁶⁴) bestätigen, während B. E. DIETZELL und M. G. KRESSNER²⁶⁵) von oxydierender Schmelzung abraten, weil das Phosphor der phosphorhaltigen organischen Verbindungen mitbestimmt wird.

Zur Ermittlung der Pyrophosphorsäuremenge neben Orthophosphorsäure benutzen C. MONTEMARTINI und U. EGIDI²⁵⁶) das Verfahren R. MALY's (II, A, 2, b, β , Seite 8), indem die Pyrophosphorsäure 4, während die daraus gebildete Orthophosphorsäure 6 Äquivalente Alkali zur Sättigung verbraucht. BERTHELOT und G. ANDRÉ²⁵⁷) fällen die Pyrophosphorsäure als Magnesiumverbindung aus essigsaurer Lösung durch drei- bis vierstündiges Digerieren auf dem Sandbad; der Niederschlag ist jedoch, weil er keine konstante Zusammensetzung aufweist, wieder zu lösen und, nach Umwandlung in Orthophosphorsäure, in gewöhnlicher Weise zu fällen.

Bei Titration mit Methylorange als Indikator zeigt sich nach TH. SALZER²⁶⁶) und G. v. KNORRE²⁶⁷) die Pyrophosphorsäure wie eine zweibasische Säure; dieses entspricht der Titration der Orthophosphorsäure ($\text{Na} : \text{P} = 1$), die den Farbenwechsel beim primären Salze zeigt. Nach G. v. KNORRE kann man bei Gegenwart von Chlorcalcium auch Phenolphthaleïn benutzen, wobei der Übergang beim Entstehen des normalen Salzes eintritt.

C. F. MEYER²⁶⁸) verwendet zum qualitativen Nachweis der Pyrophosphorsäure die Schwerlöslichkeit des Calciumsalzes in Essigsäure sowie deren Nichtfällbarkeit mittels Magnesiumlösung aus ammoniumzitrathaltiger oder ammoniumchloridhaltiger ammoniakalischer Lösung.

B. Eigene Versuche.

Zur Trennung der Orthophosphorsäure von der Pyrophosphorsäure habe ich das Zitratfällungsverfahren zu verwenden versucht, weil sich die Angabe C. F. MEYERS (siehe oben) bestätigte, dass die Pyrophosphorsäure nicht aus ammoniakalischer, ammoniumzitrathaltiger Lösung mittels Magnesiumlösung gefällt wird. Die Gegenwart von Pyrophosphorsäure verzögert jedoch die Fällung der Orthophosphorsäure

aus heisser Lösung, weshalb vierstündiges Stehen gar nicht ausreicht, wenn grössere Mengen Pyrophosphorsäure gegenwärtig sind; bei kleineren Mengen Pyrophosphorsäure sowie auch bei 24-stündigem Stehen tritt auch Pyrophosphat in den Niederschlag ein, und die Ergebnisse werden somit viel zu hoch. Das Entstehen des Niederschlags dauert viel länger als gewöhnlich, und derselbe ist noch mehr grosskristallinisch. Selbst bei sehr geringen Mengen von Pyrophosphorsäure ist dieses Verfahren nicht ratsam; denn in einem Versuch, wo die Pyrophosphorsäuremenge nur $\frac{1}{160}$ der Orthophosphorsäure betrug, fand ich nach 24-stündigem Stehen 1.0025, wenn die Orthophosphorsäure = 1, 0.9963, wenn die Gesamtposphorsäuremenge = 1 gesetzt wird.

Das Verfahren von BERTHELOT und G. ANDRÉ (Seite 77) ist nicht einwandfrei, weil eine Hydratation der Pyrophosphorsäure während des Erhitzens zu befürchten ist, und aus demselben Grunde lässt sich die Fällung mittels Molybdänlösung nicht verwenden.

1. Die Reaktionsordnung.

Die Frage nach der Reaktionsordnung der Hydratation der Pyrophosphorsäure habe ich in folgender Weise verfolgt: Eine sehr verdünnte Natriumpyrophosphatlösung wurde mit Molybdänlösung bei 20° hingestellt, und in verschiedenen Zeitabständen wurden aliquote Teile der klaren Flüssigkeit hinauspipettiert und deren Phosphorsäuremengen nach vollständiger Hydratation ermittelt.

In 1 Liter waren 0.002764 Mole Pyrophosphorsäure und
0.59 — freie Salpetersäure gegenwärtig.

t	a ÷ x	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a \div x}$
1.	0.002299	0.080
2.	0.001976	0.073
4.	0.001365	0.077
8.	0.000700	0.075
16.	0.000171	0.076

t = Tage

a = Mole Pyrophosphorsäure

x = — hydratisierter Pyrophosphorsäure zur Zeit t.

k ist aus der Formel für eine monomolekulare Reaktion, $\frac{dx}{dt} = k(a \div x)$, ermittelt.

In Betracht der geringen Genauigkeit der Methode mag wohl diese Übereinstimmung der Konstante genügen, und diese Versuchsreihe hat somit erwiesen, dass die Hydratation der Pyrophosphorsäure auch bei Gegenwart von Molybdänsäure wie eine Reaktion erster Ordnung erfolgt.

2. Die Hydratationsgeschwindigkeit.

Da eine befriedigende Methode zur quantitativen Trennung der Orthophosphorsäure von der Pyrophosphorsäure nicht vorliegt, habe ich die Versuche zur Erläuterung der Hydratationsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure so bewerkstelligt, dass die Lösungen von Natriumpyrophosphat mit Salpetersäure verschiedener Konzentrationen erhitzt wurden, bis die Ergebnisse bei nachfolgender Zitratfällung unter vierstündigem Stehen Werte ergaben, die der Genauigkeit 1:1000 entsprachen.

Die Menge des Natriumpyrophosphats entsprach ungefähr 0.3 g. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, und die höchste Salpetersäurekonzentration entsprach 10 Cm.³ Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) in 60 Cm.³ Gesamtlösung.

Das Erhitzen erfolgte im Wasserbad in zugedeckten Kochflaschen, und bei der nachfolgenden Zitratfällung wurde ein der Salpetersäuremenge entsprechender Überschuss an Ammoniak verwendet.

Die Pyrophosphorsäurekonzentration betrug 0.0246 Mole pro Liter, oder 1 Mol in rund 40 Liter.

Die Ergebnisse waren:

Mole HNO_3 pro Liter \rightarrow	0.28	0.31	0.62	0.99	1.24	2.40
Erhitzungsdauer in Stunden						
0.25	0.7343	0.9045	0.9974 1.0006	1.0013
0.5	...	0.9773	0.9997	...	1.0003	1.0007
1	0.9873	1.0007	0.9988 0.9997	0.9987	...	0.9987 1.0013
4	1.0016
16	0.9987

Die oberhalb der starken Linie stehenden, zu niedrigen Zahlen drücken nicht die hydratisierte Menge der Pyrophosphorsäure aus, weil die Bestimmung in diesem Falle unzuverlässig ist.

Auch mittels saurer Molybdänlösung lässt sich die Hydratation bewerkstelligen, und bei Zusatz von 100 Cm.³ der Molybdänlösung (III, C, Seite 18) zu 50 Cm.³ der Pyrophosphatlösung ist einstündiges Erhitzen im Wasserbad hinreichend, wenn bisweilen geschüttelt wird, was ich durch mehrere Versuche konstatiert habe. In diesem Falle sind auch 2 Mole freier Salpetersäure im Liter vorhanden. Hierbei tritt viel Molybdänsäure in den Niederschlag ein; jedoch blieben in einem Versuch 0.06 Mole pro Liter gelöst, was zur quantitativen Fällung mehr als hinreichend ist (s. V, B, 2, Seite 56). Das Verhältnis P:Mo im Niederschlag berechnet sich hiernach auf 1:15.8. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Hydratation mittels Molybdänlösung sehr langsam, und bei 20—35° genügen die Zeiten nicht, die sich aus den Wasserbadversuchen nach der Regel von der Verdoppelung der Reaktions-

geschwindigkeit für je 10° Temperatursteigerung berechnen lassen; es findet sich nach noch längeren Zeiten Pyrophosphorsäure im Filtrat, wobei zugleich die Ergebnisse zu niedrig ausfallen.

Weil die Salpetersäurebehandlung für eine soweit vollständige Hydratation, dass die Ergebnisse innerhalb der Genauigkeitsgrenzen 1:1000 liegen, sich so brauchbar gezeigt hat, habe ich weder mit dem Schmelzverfahren noch mit anderen Säuren gearbeitet. Indessen können sicherlich sowohl Salzsäure als Schwefelsäure eben so gut zur Hydratation benutzt werden; denn die Angaben O. BÄBERS^{10b)} und H. ROSES^{65d)}, dass sich mit den Salzsäure- bzw. Schwefelsäuredämpfen Phosphorsäure verflüchtigt, haben sich mir nicht bestätigt. Ich habe nämlich 50 Cm.³ der Phosphorsalzlösung mit 50 Cm.³ rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad zu Trocknis abgedampft und dieselbe Menge mit 20 Cm.³ Schwefelsäure bis zu 10 Cm.³ abgeraucht und in beiden Fällen die ganze Phosphorsäuremenge wiedergefunden.

In den wässerigen Auszügen der Doppelsuperphosphate wird oft die Gegenwart von Kalziumpyrophosphat vermutet; es kann jedoch nicht das normale Salz gelten, weil dieses so gut wie unlöslich im Wasser ist. So fand ich nach Schütteln während 5 Tage eine Löslichkeit, die pro Liter 0·000108 Mole (0·0077 g. P₂O₅ entsprechend) betrug.

Dagegen ist die Löslichkeit des Monokalziumpyrophosphats im Wasser eine beträchtliche, und deshalb habe ich mich davon überzeugt, dass die Hydratation dieses Salzes eben so schnell erfolgt wie die des Natriumsalzes.

Die Darstellung des Monokalziumpyrophosphats ist im Kapitel III, Seite 16, besprochen; hier ist noch hinzuzufügen, dass etwa 0·25 g. des Salzes, mit Wasser und Salpetersäure versetzt, im Wasserbad erhitzt wurden, und dass die Kalziummengen der Niederschläge wie im Kapitel VI, B, 3, a, Seite 71, ermittelt wurden.

Die Pyrophosphorsäurekonzentration betrug etwa 0·018 Mole pro Liter.

Erhitzungsdauer in Stunden . . .	1	0·5	0·25
Mole Salpetersäure im Liter . . .	0·31	0·62	1·24
Gefundene Phosphorsäure	1·0012	0·9986	1·0014

Auch die Hydratation des Kalziumpyrophosphats mittels Salpetersäure vervollständigt sich somit leicht.

Freilich ist hier die Pyrophosphorsäurekonzentration geringer als bei den Versuchen mit dem Natrium Salz; dieses ist aber absichtlich getan, weil die Zitratfällungsmethode bei grösseren Kalziumkonzentrationen nicht so zuverlässig ist.

VIII.

Düngeranalysen.

A. Die Arbeitsmethode.

Indem ich zur Analyse von Stoffen unbekannten Phosphorsäuregehalts übergehe, werde ich es nicht unterlassen, auszusprechen, dass eine der sichersten Weisen, in welcher man erfahren kann, inwiefern die mittels einer Methode gefundenen Zahlen dem wirklichen Gehalt entsprechen, die ist, dass man die richtigen Ergebnisse findet, wenn man unter denselben Bedingungen mit bekannten Phosphorsäuremengen arbeitet.

Stehen mehrere Methoden zur Verfügung, gibt die Übereinstimmung zwischen deren Ergebnissen noch eine Garantie für die Richtigkeit der gefundenen Werte.

In dieser Lage befinde ich mich den Düngemittelanalysen gegenüber, und ich bin deshalb überzeugt, dass, wenn mehrere Analysen nach einer der zuverlässig befundenen Methoden unter sich die erforderte Genauigkeit aufweisen, die gefundenen Zahlen der wahre Ausdruck der vorhandenen Phosphorsäure sein werden.

Fasst man die Verhältnisse bei der Phosphorsäurebestimmung in den gewöhnlichen Düngemitteln und Rohphosphaten in's Auge, so ergibt sich, dass bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate und der Doppelsuperphosphate auf je zwei Phosphoratome bis ein Kalziumatom vorhanden ist; eventuell kann auch etwas Pyrophosphorsäure und bisweilen ganz geringe Mengen von Arsensäure gegenwärtig sein; bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasphosphatmehls finden sich in der Lösung ausser der Zitronensäure noch Kieselsäure, Eisen, Kalzium und ein wenig Schwefelwasserstoff, und endlich sind bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den Superphosphaten, Rohphosphaten, im Knochenmehl und Thomasmehl sowohl die zur Lösung verwendete Säure als Kalzium, Ferri- und Aluminiumverbindungen zu berücksichtigen. In allen Fällen ist somit die Molybdän-Magnesiummethode als die zuverlässigste zu bevorzugen; doch ist die Zitratmethode in einigen Fällen brauchbar, besonders wenn keine Kiesel- oder Arsensäure und nicht zu viele Ferri-, Aluminium- und Kalziumsalze oder Sulfate gegenwärtig sind; jedoch lassen sich auch grössere Mengen Kalzium durch Bestimmung des Kalziumgehalts des Magnesiumniederschlags eliminieren.

Zuvörderst hat man die Aufmerksamkeit auf die Reinheit der Reagenzien sowie auch auf die Genauigkeit der Massgeräte zu lenken. Die Reagenzien und die Lösungen derselben sind im Kapitel III, S. 16—18 behandelt; in Betreff der Messinstrumente sei bemerkt, dass eine zeitweilige Nachprüfung derselben unerlässlich ist, weil sich ihr Volum bei längerem Gebrauch vergrössert.

1. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure.

Die löslichen Pyrophosphate lassen sich mittels Salpetersäure hydratisieren, und die Umwandlung ist, auch wenn die ganze Phosphorsäuremenge als Pyrophosphorsäure vorliegt, vollständig nach Erhitzen im siedenden Wasserbad einer Lösung von 0.2 g. P_2O_5 in 50 Cm.³ Flüssigkeit

mit 10 Cm.³ Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) während $\frac{1}{4}$ Stunde (5 Cm.³ ist unsicher)

—	2.5.	—	—	—	$\frac{1}{2}$	—
—	1.25.	—	—	—	1	—

2. Die Molybdän-Magnesiummethode.

Die Molybdänfällung ist quantitativ, wenn die kalt gemischten Flüssigkeiten während 10 Minuten in ein ca. 50° warmes Wasserbad gestellt und zuweilen geschüttelt werden, mit darauffolgender Kühlung, z. B. durch viertelstündiges Einstellen in kaltes Wasser.

Die nach den Formeln I und II (V, B, 2, Seite 60) berechneten Mengen der Molybdänlösung genügen, wenn in 50 Cm.³ der Lösung die folgenden Mengen der gewöhnlichen Säuren gegenwärtig sind:

	I	II
Salpetersäure, spez. Gew. 1.4	2.5 Cm. ³	10 Cm. ³
Salzsäure, — 1.12	1.9 —	7.5 —
Schwefelsäure, — 1.84	0.5 —	3.9 —
Königswasser ^{33f)} $\left(\begin{array}{l} 3 \text{ Tl. Salzsäure, spez. Gew. 1.12} \\ 1 - \text{ Salpetersäure, — 1.20} \end{array} \right)$		10 —
Zitronensäure		2 g.

Selbst bedeutende Mengen von Ferri-, Aluminium- und Kalziumsalzen oder Kieselsäure wirken nicht nachteilig. In Mengen von

Fe⁺⁺⁺ 0.22 g. Al⁺⁺⁺ 0.11 g. Ca⁺⁺ 0.42 g. und SiO₂ 0.17 g.

beeinträchtigen diese Stoffe die Ergebnisse nicht. Die äusserst geringen Arsenmengen, die für gewöhnlich in den Kunstdüngemitteln enthalten sind, können wohl vernachlässigt werden, besonders wegen der überaus unvollständigen Fällung der Arsensäure mittels der Molybdänlösung. Bei grösseren Arsenmengen ist eine vorhergehende Schwefelwasserstofffällung unerlässlich.

Die geringe Menge Molybdänlösung reicht somit aus bei der Untersuchung von wässerigen Superphosphatauszügen oder von solchen, die mit nur 2.5 Cm.³ Salpetersäure pro 50 Cm.³ Lösung hydratisiert sind, sowie auch bei Rohphosphaten u. s. w., die mit der entsprechenden Menge Salpetersäure aufgeschlossen sind. In anderen Fällen, z. B. beim Aufschliessen mit grösseren Mengen Säuren oder mit Königswasser, sowie auch bei der Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure nach P. WAGNER^{33d)} und der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasmehls^{33g)},

ist die grössere Molybdänmenge zu verwenden. Sind noch grössere Mengen von den starken Säuren als die oben angegebenen gegenwärtig, ist eine Abstumpfung mit Ammoniak ratsam.

Die zu verwendenden Mengen der Molybdänlösung ergeben sich aus der Tabelle:

Phosphatlösung Cm. ³	Phosphorsäure- anhydrid Gram	Molybdänlösung, Cm. ³	
		i	ii
50 \	0.20	{ 75	100
25 }		{ 72	91
50 \	0.15	{ 58	79
25 }		{ 55	70
50 \	0.10	{ 41	58
25 }		{ 38	50
50 \	0.05	{ 24	38
25 }		{ 21	29

Der Molybdänniederschlag wird durch ca. 10maliges Dekantieren mit je 20—25 Cm.³ einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung (1% HNO_3 , 5% NH_4NO_3) gewaschen und danach in einer nach der Grösse des Niederschlags zu bemessenden Menge 2.5% Ammoniakflüssigkeit gelöst, die auf 0.2 g. P_2O_5 rund 100 Cm.³ beträgt; bei geringeren Mengen P_2O_5 nimmt man entsprechend weniger von der Ammoniakflüssigkeit: hält man das Auswaschen des Filters für ungenügend, ist mit kleinen Wassermengen nachzuwaschen. Die Lösung wird im bedeckten Gefäss bis zu eben eintretender Dampfblasenentwicklung erhitzt und tropfenweise mit neutraler Magnesiumlösung versetzt, von welcher 15 bis 20 Cm.³ für je 0.2 g. P_2O_5 genügen; bei geringeren Mengen Phosphorsäure nehme man auch ungefähr $\frac{1}{5}$ der Ammoniakflüssigkeitsmenge.

Während des Kühlens ist oftmaliges Schütteln anzuraten, besonders bis sich der Niederschlag in die dichte, kristallinische Form umgewandelt hat, was bei einigermaßen langsamem Zutropfen und nicht allzu grossem Ammoniaküberschuss in der Regel erreicht ist, bevor die ganze Menge der Magnesiumlösung hinzugesetzt ist. Die gewöhnlichen Rührapparate können hier guten Dienst leisten.

Nach mindestens 4-stündigem Stehen kann der Niederschlag abfiltriert werden, längeres Stehen — auch mehrtägiges — beeinflusst aber das Ergebnis nicht. Als Waschflüssigkeit bedient man sich einer 2.5% Ammoniakflüssigkeit. Sehr zweckmässig sind die Tiegel mit Platinschwammfilter, wobei das Glühen auf dem Gebläse unnötig ist. Der Umrechnungsfaktor ist 0.63757 ($\log. 0.80453 \div 1$).

3. Die Zitratfällungsmethode.

Die sicherste Form der Zitratfällung ist die folgende: Die Phosphatlösung wird mit 25 oder bei grösserem Kalziumgehalt mit 30 Cm.³ neutraler Ammonium-

zitratlösung und mit 25 Cm.³ einer 10%-igen Ammoniaklösung versetzt, im bedeckten Gefäss bis gegen Siedehitze erwärmt und nach der Menge des Ammoniumzitrats mit 30 bzw. 40 Cm.³ der neutralen Magnesiumlösung gefällt. Bei häufigem Rühren oder Schütteln kristallisiert der Niederschlag aus und kann nach mindestens 4-stündigem Stehen abfiltriert werden; bei kleineren Phosphorsäuremengen ist jedoch 24-stündiges Stehen ratsam. Die weitere Behandlung ist wie oben bei der Molybdän-Magnesiummethode angegeben.

In dieser Weise lässt sich die Methode bei Aluminium- und Ferrisalzen verwenden, jedenfalls wenn nicht über 0.06 g. Al⁺⁺⁺ oder 0.11 g. Fe⁺⁺⁺ gegenwärtig sind. Bei Gegenwart von grösseren Mengen Kalziumverbindungen (über 0.03 g. Ca⁺⁺) tritt zu viel Kalzium — wahrscheinlich als CaNH₄PO₄ — in den Niederschlag ein, als dass man es vernachlässigen könnte, und die Methode ist in solchem Falle nur zuverlässig, wenn hierauf Rücksicht genommen wird. Bei Gegenwart von Kieselsäure oder grösseren Mengen Sulfate ist diese Methode nicht verwendbar, und wägbare Mengen von Arsensäure sind zuerst mittels Schwefelwasserstoffs zu beseitigen.

Die Methode ist somit nur bei wässrigen Superphosphatlösungen von nicht zu hochprozentigen Superphosphaten zuverlässig; bei den Lösungen der hochprozentigen Superphosphate (bis 20% P₂O₅) ist entweder die 0.5 g. des Stoffes entsprechende Menge in Arbeit zu nehmen, oder die Kalziummenge des Niederschlags zu ermitteln.

Diese habe ich in folgender Weise bestimmt: Der Niederschlag wird durch längeres Erhitzen mit Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak abgestumpft und mit Ammoniumazetat versetzt, filtriert und mit Ammoniumoxalat gefällt. Nach 24 bis 48 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert und als CaO gewogen. Die Methode ist für die Praxis nicht empfehlenswert.

In der unten stehenden Tabelle sind die nach den Kalziumoxydgehalten von den Gewichtsmengen des Pyrophosphatniederschlags abzuziehenden Werte angeführt.

Für g. CaO	abzuziehen	Für g. CaO	abzuziehen
0.001	0.00028	0.008	0.00224
0.002	0.00056	0.009	0.00253
0.003	0.00084	0.010	0.00281
0.004	0.00112	0.011	0.00309
0.005	0.00140	0.012	0.00337
0.006	0.00168	0.013	0.00365
0.007	0.00196	0.014	0.00393

Bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Doppelsuperphosphaten sowie der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten und im Thomasmehl (die Salzsäuremethode) lässt sich diese Methode nicht mit der erforderlichen Sicherheit benutzen, weil der Kalziumgehalt der Lösungen zu gross ist. Beim Aufschliessen

des Thomasmehls mit Schwefelsäure bewirkt das Ammoniumsulfat unkontrollierbare Fehler, und bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl ist der Kieselsäuregehalt hinderlich. In allen diesen Fällen ist somit unter den praktischen Methoden die Molybdän-Magnesiummethode die einzige zuverlässige.

B. Untersuchungen von Kunstdüngemitteln und Rohphosphaten.

Die Aufschliessmethoden sind hauptsächlich die, welche vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten³³⁾ vereinbart sind.

Noch soll bemerkt werden, dass bei den mit x bezeichneten Versuchen mit 0.5 g. Substanz gearbeitet wurde, bei den mit xx bezeichneten 30 Cm.³ Ammoniumzitratlösung und 40 Cm.³ Magnesiumlösung verwendet sind; sonst sind 1 g. Substanz und 25 bzw. 30 Cm.³ der Lösungen zur Verwendung gekommen.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate.

Wässrige Auszüge aus zwei Superphosphaten gaben nach der Molybdän-Magnesiummethode die folgenden Werte:

I		II	
	Das Mittel = 1 gesetzt		Das Mittel = 1 gesetzt
17.21 % P_2O_5	1.0010	17.62 % P_2O_5	1.0003
17.18 % —	0.9993	17.61 % —	0.9997
17.20 % —	1.0004		
17.18 % —	0.9993		

Ferner sind mehrere Superphosphate sowohl nach der Molybdän-Magnesiummethode als nach der Zitratmethode untersucht, wobei zugleich der Kalziumgehalt des nach letzterer Methode gewogenen Magnesiumniederschlags ermittelt wurde.

Bei den Zitratbestimmungen ist ausser dem Prozentgehalt in Klammern der Wert angeführt, der sich ergibt, wenn der nach der Molybdän-Magnesiummethode gefundene Gehalt = 1 gesetzt wird.

Die Ergebnisse waren, wie die umstehende Tabelle zeigt.

Die Ergebnisse bestätigen durchaus das früher Gefundene, und zwar, dass die Molybdän-Magnesiummethode Zahlen gibt, die unter sich hinreichend übereinstimmen, und die auch mit den nach der Zitratmethode gefundenen Werten durchgängig gute Übereinstimmung geben, wenn der Kalziumgehalt des Niederschlags berücksichtigt wird; sonst sind die Ergebnisse fast überall zu hoch und zwar in wechselndem Masse, wobei jedoch die Bestimmungen mit nur 0.5 g. Substanz so geringfügige Abweichungen ergeben haben, dass die Zitratmethode in dieser Form

Nr.	Molybdän-Magnesium- methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
III	19.17 % P_2O_5	xx 19.22 % P_2O_5 (1.0026) x 19.20 % — (1.0016)	19.17 % P_2O_5 (1.0000) 19.16 % — (0.9995)
IV	18.71 % — 18.73 % — (mit HNO_3 hydratisiert)	18.87 % — (1.0080)	18.73 % — (1.0005)
V	17.57 % —	17.65 % — (1.0045)	17.57 % — (1.0000)
VI	17.11 % —	xx 17.15 % — (1.0023) 17.17 % — (1.0035)	17.12 % — (1.0006) 17.11 % — (1.0000)
VII	16.89 % —	xx 16.96 % — (1.0042) x 16.89 % — (1.0000)	16.92 % — (1.0018) 16.87 % — (0.9988)
VIII	16.57 % —	16.65 % — (1.0048)	16.57 % — (1.0000)
IX	16.57 % —	16.71 % — (1.0085)	16.60 % — (1.0018)
X	16.52 % —	16.59 % — (1.0043)	16.52 % — (1.0000)
XI	16.34 % —	xx 16.38 % — (1.0024)	16.35 % — (1.0006)
XII	16.23 % —	x 16.27 % — (1.0025)	16.23 % — (1.0000)
XIII	10.53 % —	10.53 % — (1.0000)	10.50 % — (0.9972)

bei den hochprozentigen Superphosphaten als praktisch verwendbar anzusehen ist. Arsen war höchstens in Spuren gegenwärtig.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure der Doppelsuperphosphate.

Es waren bei jeder Bestimmung 0.5 g. Substanz in der Lösung.

Die Ergebnisse waren:

Nr.	Molybdän-Magnesium- methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XIV	41.58 % P_2O_5 (0.9998) 41.60 % — (1.0002)	xx 41.72 % P_2O_5 (1.0031) xx 41.72 % — (1.0031)	41.58 % P_2O_5 (0.9998) 41.64 % — (1.0012)
XV	40.38 % — (1.0005) 40.34 % — (0.9995)	40.56 % — (1.0050) xx 40.56 % — (1.0050)	40.38 % — (1.0005) 40.41 % — (1.0020)

Bei den Molybdänfällungen, nicht aber bei den Zitratfällungen, wurde mit Salpetersäure hydratisiert; es war somit keine Pyrophosphorsäure gegenwärtig.

Der Gehalt an Kalzium in den Lösungen betrug ca. 0.045 g., somit mehr als dass die direkte Zitratfällung hinreichend genaue Zahlen geben kann.

3. Gesamtphosphorsäure der Rohphosphate und des Knochenmehls.

Als Aufschliessmittel kam Salpetersäure zur Verwendung.

Mit verschiedenen Mengen der Rohphosphatlösungen wurden nach der Molybdän-Magnesiummethode folgende Resultate erreicht:

	Rohphosphat	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt		Rohphosphat	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt
XVI	0.6 g.	35.40 % P_2O_5	0.9993	XVII	0.6 g.	30.75 % P_2O_5	1.0000
	0.5 g.	35.38 % —	0.9988		0.5 g.	30.76 % —	1.0003
	0.4 g.	35.46 % —	1.0011		0.5 g.	30.74 % —	0.9997
	0.25 g.	35.45 % —	1.0008				

Nach den beiden Methoden wurden verschiedene Auszüge desselben Rohphosphats untersucht und zwar mit den folgenden Ergebnissen, wobei in der verwendeten Lösung 0.5 g. Substanz waren:

	Molybdän-Magnesiummethode	Das Mittel = 1 gesetzt	Zitratmethode
XVIII	31.10 % P_2O_5	0.9999	31.46 % P_2O_5 (1.0115)
	31.11 % —	1.0003	31.48 % — (1.0121)
	31.12 % —	1.0006	31.24 % — (1.0044)
	31.08 % —	0.9993	31.32 % — (1.0070)

Die Aufschliess- und Fällungsbedingungen sind etwas variiert, was nur die Ergebnisse nach der Zitratmethode beeinflusst hat.

Bei der Untersuchung von einer Probe Knochenmehl (0.5 g. zu jedem Versuch) waren die Ergebnisse:

	Molybdän-Magnesiummethode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XIX	29.32 % P_2O_5	29.60 % P_2O_5 (1.0096)	29.38 % P_2O_5 (1.0020)
		xx 29.48 % — (1.0055)	29.30 % — (0.9993)

Auch bei diesen für die Praxis sehr wichtigen Analysen ist somit die Molybdän-Magnesiummethode das einzige hinreichend genaue Verfahren.

4. Thomasphosphatmehl.

a. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Der Kalziumgehalt beträgt für 50 Cm.³ der Lösung mit 0.5 g. Substanz ca. 0.14 g. Kalzium, der Kieselsäuregehalt ca. 0.025 g. SiO_2 , somit Mengen, die bei Verwendung der Molybdän-Magnesiummethode belanglos sind (siehe Seite 82).

Bei der Molybdäanfällung färbt sich die Flüssigkeit wegen des Ferrosalzes und des Schwefelwasserstoffs blau; sie wird aber während des Erwärmens wieder farblos.

Die Fällungsbedingungen wurden bei der Untersuchung desselben Auszugs eines Thomasmehls nach der Molybdän-Magnesiummethode variiert, wodurch die folgenden Ergebnisse erzielt wurden:

	Molybdän- lösung Cm. ³	Magnesium- lösung Cm. ³	Stehen des Magnesium- niederschlags, Stunden	Gefunden	Das Mittel == 1 gesetzt
XX	60	10	24	12·61 % P ₂ O ₅	1·0012
	60	10	24	12·58 % —	0·9988
	60	8	24	12·62 % —	1·0020
	60	8	24	12·58 % —	0·9988
	45	6	4	12·60 % —	1·0004
	75	6	24	12·58 % —	0·9988

Die Übereinstimmung ist genügend, besonders in Betracht der kleinen Gewichtsmengen; man erinnere sich, dass, wenn wie hier 0·5 g. Substanz zur Verwendung kommen, eine Abweichung von 0·0004 g. im Gewicht des Magnesiumpyrophosphats 0·05 % P₂O₅ entspricht.

Bisweilen ist der Molybdänniederschlag in Ammoniak nicht ganz klar löslich, was jedoch die Ergebnisse nicht beeinträchtigt; denn durch Zusatz von einigen Cm.³ Ammoniumzitratlösung klärt sich die ammoniakalische Lösung beim Erwärmen, und die Zahlen stimmen überein, sei es dass Ammoniumzitrat zugesetzt wird oder nicht, nur verwende man nicht zu wenig der Magnesiumlösung, z. B. 10 Cm.³.

Ferner sind mehrere Proben von Thomasmehl sowohl mittels der Molybdän-Magnesiummethode als nach dem Verfahren KELLNER-BÖTTCHERS^{33f)} untersucht, weil hier die Zitratfällung aus heisser Lösung der Kieselsäure wegen nicht verwendbar ist.

Die Ergebnisse waren:

Nr.	Molybdän- Magnesium- methode	Kellner-Böttchers Methode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XXI	14·07 % P ₂ O ₅	14·42 % P ₂ O ₅ (1·0249)	14·09 % P ₂ O ₅ (1·0014)
XXII	13·80 % —	14·16 % — (1·0261)	13·85 % — (1·0036)
XXIII	12·60 % —	12·82 % — (1·0175)	12·71 % — (1·0087)
XXIV	12·03 % —	12·17 % — (1·0116)	11·98 % — (0·9958)
XXV	14·13 % —	14·34 % — (1·0149)	...
XXVI	11·90 % —	12·22 % — (1·0269)	...
XXVII	7·79 % —	8·07 % — (1·0359)	...

Es ergibt sich, dass man nach der KELLNER-BÖTTCHER'schen Methode viel zu hohe Resultate findet, und dass dieses in dem Kalziumgehalt des Magnesiumniederschlags begründet ist. Die Mengen von Eisen, die wegen des Schwefelwasserstoff-

gehalts der Lösung in den Niederschlag eintreten, betragen nur wenige Zehntelmilligramme, und auch der Kieselsäuregehalt des Niederschlags ist ohne wesentlichen Belang. Wenn man oft einen grösseren Kieselsäuregehalt im Magnesiumniederschlag vermutet hat, rührt dies vielmehr von der Bildung von etwas $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ her, das sich beim Glühen in das in Salzsäure unlösliche Magnesiummetaphosphat umwandelt (IV, B, 3, b, a, Seite 32), und der Minderbefund bei Doppelfällungen rührt sicherlich grösstenteils von dem Kalziumgehalt des ersten Niederschlags her.

Wenn die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Molybdän-Magnesiummethode und der Zitratmethode mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts nicht besser ist, liegt dies ohne Zweifel an der unrichtigen Zusammensetzung des kalt gefällten Magnesiumniederschlags (VI, B, 2, a, Seite 69).

Das Verfahren beim Ausziehen des Thomasmehls mit der Zitronensäurelösung nach P. WAGNER^{33f)} ist sehr genau beschrieben, und ich habe deshalb untersucht, inwieweit Variationen der Temperatur und der Zeit während des Schütteln die Ergebnisse beeinflussen.

Es wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Zeit des Schüttelns →	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
15°	12·86 % P_2O_5	13·32 % P_2O_5	13·53 % P_2O_5
23°	13·07 % —	13·38 % —	13·59 % —

Die vorgeschriebene Zeit, 30 Minuten, ist somit zu befolgen; die Temperatur beeinflusst die Ergebnisse in weit geringerem Masse, obschon eine etwas grössere Löslichkeit bei höherer Temperatur ersichtlich ist; wichtiger ist es sicherlich, dieselbe Temperatur beim Auffüllen des Messkolbens und beim Abmessen der filtrierten Flüssigkeit einzuhalten.

b. Gesamtphosphorsäure.

Als Aufschliessmittel wird entweder Salzsäure oder Schwefelsäure benutzt.

Ich habe bei Verwendung der Schwefelsäuremethode keine befriedigende Übereinstimmung finden können, wahrscheinlich weil das gefällte Kalziumsulfat teils eine Verminderung der Flüssigkeitsmenge verursacht, teils zur Adsorption von etwas Phosphorsäure geneigt ist.

Die Salzsäuremethode liefert eine so gut wie kieselsäurefreie, aber sehr kalziumhaltige Lösung (0·002 g. SiO_2 und 0·37 g. Ca in 50 Cm.³), und die Ergebnisse nach der Molybdän-Magnesiummethode waren übereinstimmend.

Das Ferrosalz verursacht auch hier eine Blaufärbung bei der Molybdänfällung, und die ammoniakalische Lösung des Ammoniumphosphomolybdats lässt sich, wenn ein wenig getrübt, mittels ein wenig Cm.³ Ammoniumzitratlösung klären.

Mit verschiedenen Auszügen desselben Thomasmehls wurden erzielt:

Die Salzsäuremethode	14·65 % P_2O_5	14·67 % P_2O_5	14·69 % P_2O_5
Die Schwefelsäuremethode . . .	14·59 % —	14·78 % —	14·93 % —

Die Zitratfällung aus heisser Lösung ist bei der Salzsäuremethode wegen des grossen Kalziumgehalts, bei der Schwefelsäuremethode wegen des Ammoniumsulfats unbranchbar.

Bei der Zitratfällung des salzsauren Auszugs nach M. MÄRCKER^{33g}) ist die Fällung unvollständig, andererseits tritt viel Kalzium in den Magnesiumniederschlag ein, und die zwei Fehler glichen sich bei einem Versuch dermassen aus, dass 14·70 % P_2O_5 (statt 14·67 %) gefunden wurden. Dass dies Zufall war, betrachte ich als gegeben; denn es waren 0·0038 g. P_2O_5 im Filtrat und 0·013 g. CaO im Niederschlag.

Eine solche Kompensationsmethode ist entschieden zu verwerfen.

Wenn hier die Fällung der Phosphorsäure so unvollständig ist, liegt es daran, dass die Menge der Magnesiumlösung in Verhältnis zu der verwendeten Menge Ammoniumzitratlösung gar zu gering ist. Würde man versuchen, die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats zu verringern durch Herabminderung der Ammoniumzitratmenge auf die Hälfte, so erhält man gar keinen Niederschlag, weil in solchem Falle die grossen Kalzium- und Eisenmengen mit der geringeren Menge Ammoniumzitrat Komplexe bilden, die zur Komplexbildung mit der Phosphorsäure fähig sind (VI, B, 3, a, S. 72—73).

Diese Untersuchungen haben somit erwiesen, dass bei der Analyse von Thomasphosphatmehl die Molybdän-Magnesiummethode die einzige zuverlässige ist. Ferner hat man, beim Ausziehen des Thomasmehls mit der Zitronensäurelösung, die vorgeschriebene Zeit so genau wie möglich einzuhalten und als Aufschliessmittel bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure Salzsäure zu verwenden.

5. Rückblick.

Diese Ergebnisse der Untersuchung von verschiedenen Düngemitteln und Rohphosphaten bestätigen durchaus die Schlüsse, die ich aus den Untersuchungen von Phosphatlösungen bekannten Phosphorsäuregehalts gezogen habe, und ich bin deshalb davon überzeugt, dass die von mir vorgeschlagenen Methoden für die Praxis hinreichend genau sind, während die älteren Methoden, die eine geringere Genauigkeit als die von mir gewählte (1:1000) besitzen, nicht die erforderliche Sicherheit darbieten, um als Grundlage für den Kauf und Verkauf der Handelsphosphate Verwendung finden zu dürfen. Auch gegen die Handbarkeit und Geschwindigkeit der beschriebenen Methoden können nach meiner Ansicht keine berechtigten Einwände geltend gemacht werden.

Für Betriebsanalysen lassen sich gewiss abgekürzte Methoden verwenden, z. B. Titration der mit hinreichender Magnesiumlösung zitratgefällten Phosphorsäure entweder azidimetrisch (Indikator: Methylorange, Karminsäure, Kochemille) oder mittels Uranklösung (Vgl. IV, A, 11 u. 12, Seite 24, sowie VI, A, Seite 66).

IX.

Zusammenfassung.

1. Das Natriumammoniumphosphat ist eins der am leichtesten darstellbaren, wasserlöslichen Phosphate von konstantem Phosphorsäuregehalt, das während der Aufbewahrung seine Zusammensetzung nicht ändert.

2. Das zur Zeit als reines Molybdänsäureanhydrid verkaufte Präparat ist für die Phosphorsäurebestimmungen ungeeignet, weil es nicht genügend rein ist und deshalb zu hohe Ergebnisse liefert. Das käufliche Ammoniummolybdat ist von viel besserer Qualität.

3. Über die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser sind Versuche ausgeführt, die jedoch zur Lösung der Frage nicht ausreichen. Dagegen ist der zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure notwendige Überschuss an Molybdänsäure bei Gegenwart verschiedener Stoffe ermittelt und die geeignetsten Fällungsbedingungen festgestellt worden.

4. Die Wägungs- und Titrationsverfahrensweisen, die auf einem konstanten Verhältnis von P:Mo im Ammoniumphosphomolybdat basiert sind, sind nicht besonders genau, weil die Zusammensetzung der Verbindung mit den Fällungsbedingungen variiert.

5. Im Ammoniumphosphomolybdat ist das Verhältnis P:N viel zu schwankend, um sich zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge benutzen zu lassen.

6. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in ammoniakhaltigem Wasser ist einigermaßen genau ermittelt worden, auch wenn Chlorammonium, Ammoniumzitrat und gleichzeitig Magnesiumchlorid gegenwärtig sind.

7. Das Gleichgewicht zwischen Magnesiumchlorid, Chlorammonium und Ammoniak bei ca. 100° ist einigermaßen genau ermittelt worden.

8. Bei der Fällung der Phosphorsäure mittels Magnesiumlösung aus kalter Lösung ist es nicht möglich Niederschläge von richtiger Zusammensetzung zu erreichen, weder bei direkter Fällung noch bei Verwendung der Molybdän- oder der Zitratmethode.

9. Bei der Fällung aus heisser Lösung können die Fällungsbedingungen recht beträchtlich variiert werden, ohne Eintritt einer Verschiebung des Verhältnisses $P:Mg$, und bei dieser Modifikation lässt sich die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung bis auf 1:1000 steigern.

10. Die von mir ausgearbeitete Molybdän-Magnesiummethode gibt auch bei Gegenwart grösserer Mengen von den gewöhnlichen, starken, anorganischen Säuren, von Kieselsäure und Zitronensäure, sowie auch von Kalzium-, Ferri- und Aluminiumverbindungen, dieselbe Genauigkeit.

11. Meine Modifikation der Zitratmethode ist bei kieselsäurehaltigen Flüssigkeiten unverwendbar und nur bei Gegenwart kleinerer Mengen von Kalzium-, Ferri- oder Aluminiumverbindungen genügend genau. Bei beträchtlicherem Gehalt an diesen Metallen oder Sulfaten fallen die Ergebnisse zu hoch aus. Durch Ermittlung des Kalziumgehalts im Pyrophosphatniederschlag lässt sich der Einfluss der Kalziumverbindungen beseitigen. Bei sehr grossem Gehalt an Ferri-, Aluminium- und Kalziumsalzen kann eine Verzögerung oder vollständige Hinderung der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats eintreffen.

12. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure der löslichen Pyrophosphate mittels Salpetersäure lässt sich ziemlich leicht bewerkstelligen und ist bei Gegenwart von Molybdänsäure als eine Reaktion erster Ordnung zu betrachten.

13. Beim Abdampfen mit Salzsäure oder Abrauchen mit Schwefelsäure verflüchtigt sich keine Phosphorsäure.

14. In den Düngemitteln und Rohphosphaten lässt sich die Phosphorsäure mittels der Molybdän-Magnesiummethode mit einer Genauigkeit von 1:1000 bestimmen; die Zitratmethode ist dagegen nur bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate als hinreichend genau zu erachten.

X.

Litteraturverzeichnis.

1. Chem. Centralbl. 1856 S. 737, 769 u. 803.
2. Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 388 (1872) — 2, a S. 394 — 2, b S. 384 — 2, c S. 386 — 2, d S. 387 — 2, e S. 382 — 2, f S. 392.
3. Anleit. z. quant. chem. Anal., 6te Aufl. B. 2, S. 820 — 3, a S. 263 — 3, b S. 692 — 3, c S. 691 — 3, d S. 805.
4. Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 136 (1871) — 4, a S. 138 — 4, b S. 147 — 4, c S. 134 — 4, d S. 152.
5. Compt. rend. **78**. 1305 (1874).
6. — — **59**. 384 (1864).
7. — — **66**. 1043 (1868).
8. — — **67**. 1247 (1868).
9. — — **50**. 416 (1860).
10. Zeitschr. f. anal. Chem. **4**. 121 (1865) — 10, a S. 120 — 10, b S. 123.
11. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **15**. 179, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **5**. 207 (1866).
12. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 383.
13. Anleit. z. quant. chem. Anal., 6te Aufl. B. 1, S. 411 — 13, a S. 418 — 13, b S. 403 — 13, c S. 405 — 13, d S. 404 — 13, e S. 421 — 13, f S. 204 — 13, g S. 402.
14. Journ. f. prakt. Chem. **76**. 104 (1859).
15. Ann. d. Chem. u. Pharm. **117**. 195 (1861).
16. Zeitschr. f. anal. Chem. **3**. 184 (1864) — 16, a S. 191.
17. Graham-Otto: Ausführl. Lehrbuch d. Chem. II. 2 S. 565 (1863—72).
18. Zeitschr. f. anal. Chem. **12**. 254 (1873) — 18, a S. 258 — 18, b S. 253 — 18, c S. 243 — 18, d S. 252.
19. Listy chemické **1**. 313, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **18**. 360 (1879).
20. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 288 (1882) — 20, a S. 290.
21. — — **9**. 355 (1870).
22. — — **9**. 204 (1870) — 22, a S. 205.
23. — — **21**. 217 (1882).
24. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 359 — 24, a S. 357 — 24, b S. 360.
25. Dingl. polyt. Journ. **200**. 383 (1871).
26. Zeitschr. f. anal. Chem. **12**. 4 (1873).
27. — — **16**. 16 (1877).
28. Arch. de Pharm. **2**. 246 und Journ. de Pharm. et de Chim. (5) **16**. 157, durch Chem. Centralbl. 1887 S. 873 und 1181.
29. Anleit. z. qualit. u. quantit. Analyse des Harns, 9te Aufl. 1890 S. 450.
30. Repert. der anal. Chem. **1**. 212, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **22**. 90 (1883).
31. — — **2**. 251, — — **22**. 91 (1883).
32. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 690.

33. Methoden z. Untersuch. d. Kunstdüngemittel, 3te Aufl. (1903) S. 5 — 33, a S. 3 — 33, b S. 4 — 33, c S. 2 — 33, d S. 6 — 33, e S. 7 — 33, f S. 29 — 33, g S. 28.
34. Glasgows „Philosoph. society“ 1883, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **24**. 231 (1885).
35. Arch. der Pharmacie (3) **22**. 846 (1884).
36. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) **25**. 796 (1901).
37. Arch. der Pharmacie (3) **15**. 325 (1879).
38. Compt. rend. **94**. 529 (1882).
39. Pharm. Zeit. **32**. 562, durch Chem. Centralbl. 1887 S. 1471.
40. Pharm. Centralhalle **15**. 145 (1894).
41. Die wissensch. Grundlage d. anal. Chem., 2te Aufl. (1897) S. 116—121.
42. Zeitschr. f. anal. Chem. **22**. 155 (1883).
43. Chem. Zeit. **22**. 691 (1898).
44. Zeitschr. f. anal. Chem. **34**. 33 (1895).
45. — — **15**. 417 (1876).
46. — — **5**. 433 (1866).
47. Die landwirthsch. Versuchsstat. **32**. 429 (1886).
48. Chem. Zeit. **18**. 1533 (1894).
49. Mittheil. des technol. Gewerbemus. Wien, 1894, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1894 S. 408.
50. Zeitschr. f. anal. Chem. **7**. 51 (1868).
51. — — **36**. 81 (1897) — 51, a S. 90.
52. — — **4**. 19 (1865).
53. Gazz. Chim. **22**. 1. 117 (1892), durch Chem. Zeit. Repert. **16**. 148 (1892).
54. Zeitschr. f. angew. Chem. 1892 S. 603.
55. Compt. rend. **93**. 495 (1881).
56. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 523 (1882).
57. — — **33**. 185 (1894).
58. Dingl. polyt. Journ. **169**. 294 (1863).
59. Zeitschr. f. anal. Chem. **2**. 253 (1863).
60. Sitz. ber. d. k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 1876, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **16**. 104 (1877).
61. Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**. 123 (1903).
62. Journ. of the Soc. of chem. Ind. 311—13 ²⁰/₄ (Glasgow Sekt.), durch Chem. Centralbl. 1888 S. 912.
63. Zeitschr. f. anal. Chem. **40**. 636 (1901).
64. Bull. de la Soc. chim. de Paris **13**. 523 (1895).
65. Ausführl. Handbuch d. anal. Chem. B. 2 (1851) S. 505 — 65, a S. 511 — 65, b S. 510 — 65, c S. 527 — 65, d S. 534 — 65, e S. 535 — 65, f S. 541 — 65, g S. 508 — 65, h S. 507.
66. Amer. Journ. of scienc. and arts 1871, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 467 (1871).
67. Zeitschr. f. anal. Chem. **2**. 250 (1863).
68. Chem. Centralbl. 1861 S. 3 — 68, a S. 4.
69. — — 1856 S. 591.
70. Compt. rend. **54**. 468 (1862).
71. Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 157 (1872) — 71, a S. 164 — 71, b S. 166 — 71, c S. 158 — 71, d S. 156.
72. Arch. Néerland B. 5, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 473 (1871).
73. Journ. f. prakt. Chem. **77**. 201 (1859).
74. Bull. de la Soc. chim. de Paris **50**. 353, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 58.
75. Bull. de l'Associat. de Chim. 1884 S. 31, durch Chem. Centralbl. 1884 S. 445.
76. Monit. scient. (3) **15**. 849, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 593 (1886).
77. Zeitschr. f. anal. Chem. **14**. 303 (1875) — 77, a S. 301.
78. — — **18**. 391 (1879).
79. — — **19**. 499 (1880).
80. Poggend. Annal. **64**. 405 (1845).
81. Compt. rend. **89**. 952 (1879).

82. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 204 (1880).
83. — — **3**. 148 (1864).
84. — — **4**. 151 (1865).
85. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **15**. 184, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **5**. 208 (1866).
86. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 246 (1880).
87. Annal. der Phys. und Chem. N. F. **7**. 266 (1879).
88. Bul. Soc. Sciinte din Bucuresti **7**. 172 (1898), durch Chem. Zeit. Repert. **22**. 198 (1898).
89. Zeitschr. f. anal. Chem. **8**. 127 (1869) — 89, a S. 125.
90. — — **9**. 19 (1870).
91. — — **16**. 192 (1877) — 91, a S. 190.
92. — — **8**. 173 (1869).
93. Journ. Amer. Soc. **17**. 43, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1895 S. 172.
94. Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 30 (1872).
95. Chem. Zeit. **16**. 109 (1892).
96. Zeitschr. f. anal. Chem. **33**. 342 (1894).
97. Chem. Zeit. **20**. 112 (1896) — 97, a S. 111 — 97, b S. 108.
98. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 446 (1880) — 98, a S. 445.
99. — — **21**. 353 (1882) — 99, a S. 368.
100. Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimm. u. s. w. Inaug. Dissert. 1893 S. 9 u. 18 — 100, a S. 23 — 100, b S. 25 — 100, c S. 17—18.
101. Chem. News **57**. 19, durch Die chem. Industr. **8**. 120 (1885).
102. Die landwirthsch. Versuchsstat. **55**. 341 (1901) — 102, a S. 340 — 102, b S. 344 — 102, c S. 345.
103. — — **42**. 104 (1893).
104. Zeitschr. f. anal. Chem. **37**. 309 (1898).
105. — — **37**. 581 (1898).
106. Philos. Magaz. **24**. 380, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **2**. 70 (1863).
107. Die landwirthsch. Versuchsstat. **25**. 433 (1880).
108. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 552 (1882).
109. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 427.
110. Chem. News **61**. 63 u. 100, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **30**. 35 (1891).
111. Annal. chim. anal. appl. **6**. 211 (1901), durch Chem. Zeit. Repert. **25**. 220 (1901).
112. Die landwirthsch. Versuchsstat. **45**. 366 (1895).
113. Die chem. Industr. **3**. 64 (1880).
114. Annal. Agronom. **11**. 97, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1885 S. 325.
115. Sitz. ber. d. k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 1876, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **16**. 100 (1877).
116. Zeitschr. f. anal. Chem. **16**. 326 (1877).
117. Chem. Zeit. **18**. 445 (1894).
118. Zeitschr. f. anal. Chem. **37**. 217 (1898).
119. Chem. Zeit. **11**. 186 (1887), durch Chem. Centralbl. 1887 S. 439.
120. Répert. de Pharm. **49**. 153 (1893), durch Chem. Zeit. Repert. **17**. 122 (1893).
121. Grundriss der allgemein. Chem., 3te Aufl. S. 415.
122. Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**. 404 (1896) — 122, a S. 412.
123. Zeitschr. f. physical. Chem. **41**. 720 u. f. (1902).
124. Chem. Centralbl. 1870 S. 386.
125. Vejledning i quantitativ Analyse (1869) S. 25 und 67.
126. Journ. f. prakt. Chem. **79**. 496 (1860).
127. Zeitschr. f. anal. Chem. **28**. 161 (1889) — 127, a S. 164 — 127, b S. 156 — 127, c S. 141 — 127, d S. 170 — 127, e S. 165.
128. Journ. f. prakt. Chem. **53**. 342 (1851).
129. Zeitschr. f. anal. Chem. **3**. 446 (1864) — 129, a S. 447 — 129, b S. 451.
130. Methoden z. Untersuch. d. Kunstdüngemittel, 2te Aufl. (1898) S. 6.

131. Chem. News **57**. 17, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1888 S. 89.
132. The Journ. of anal. and appl. Chemistr. **7**. 279, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **36**. 178 (1897).
133. Die landwirthsch. Versuchsstat. **26**. 424 (1881).
134. Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 289 (1882).
135. Chem. Zeit. **11**. 1089 (1887), durch Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 251 (1888) — 135, a S. 250.
136. Zeitschr. f. anal. Chem. **26**. 583 (1887).
137. — — **3**. 94 (1864).
138. Annal. of the Lyc. of nat. hist., New York **9**. 159, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **9**. 85 (1870).
139. Journ. amer. chem. Soc. **16**. 462, durch Chem. Centralbl. 1894, II 298.
140. Dingl. polyt. Journ. **199**. 183 (1871).
141. Journ. anal. 1880 S. 370, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 41.
142. Journ. amer. Chem. **6**. 381, durch Chem. Centralbl. 1892, II 939.
143. Chem. News **35**. 127, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **18**. 477 (1879).
144. Repert. f. anal. Chem. **7**. 469 u. 568, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 252 (1888).
145. Chem. Centralbl. 1857 S. 691.
146. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **13**. 237 (1876).
147. Chem. Zeit. **11**. 193, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 251 (1888).
148. Repert. anal. Chem. **6**. 303 u. 325, durch Chem. Centralbl. 1886 S. 682.
149. Listy chemické **13**. 153, durch Chem. Centralbl. 1889, II 57.
150. Journ. amer. chem. Soc. 1893 S. 382, durch The Analyst **19**. 136 (1894).
151. Chem. Zeit. **25**. 421 (1901).
152. Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 1133 (1902).
153. Zeitschr. f. anal. Chem. **10**. 306 (1871).
154. Amer. chem. Journ. **3**. 232, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 122 (1882).
155. Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 489 (1884).
156. Journ. amer. chem. Soc. **16**. 304, durch Chem. Centralbl. 1894, II 111.
157. Journ. f. Landwirthsch. **30**. 519, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **22**. 620 (1883).
158. Journ. amer. chem. Soc. **21**. 1090 (1899), durch Chem. Centralbl. 1900, I 371.
159. Chem. Zeit. **20**. 497 (1896).
160. Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 272—277 (1886).
161. Journ. of anal. Chem. **1**. 370, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **28**. 703 (1889).
162. Poggend. Annal. **109**. 139—40 (1860).
163. Bull. Ass. chim. Belg. **5**. 201 (1891), durch Chem. Zeit. Repert. **15**. 287 (1891).
164. Österr. Zeit. Berg. Hütte. **42**. 471, durch Chem. Centralbl. 1894, II 813.
165. Die landwirthsch. Versuchsstat. **55**. 183 u. f. (1901).
166. The Analyst **5**. 135, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 292 (1881).
167. — **4**. 23 und 29, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **21**. 568 (1882).
168. Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 325 (1886).
169. — — **25**. 489 (1886).
170. Bull. soc. chim. Paris N. S. **27**. 6, durch Chem. Centralbl. 1877 S. 184.
171. Compt. rend. **116**. 989 (1893).
172. Bull. soc. chim. Paris (3) **9**. 645 (1893).
173. Journ. amer. chem. Soc. **18**, durch Chem. Centralbl. 1896, I 573.
174. Chem. Zeit. **24**. 1108 (1900).
175. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**. 1640 (1878).
176. Zeitschr. f. anal. Chem. **32**. 543 (1893).
177. Österr. Bergh. 1897 S. 326, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1897 S. 636.
178. Annal. Chim. anal. appl. **6**. 248, durch Chem. Centralbl. 1901, II 501.
179. — — **6**. 163, durch — — 1901, I 1389.
180. Chem. Zeit. **21**. 138 (1897).
181. Repert. d. anal. Chem. **5**. 153, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **26**. 636 (1887).

182. Chem. Zeit. **19**. 553 (1895).
183. Zeitschr. landw. Vers. Österr. **3**. 53 (1900), durch Chem. Zeit. Repert. **24**. 72 (1900).
184. Zeitschr. f. anal. Chem. **37**. 303 (1898).
185. Chem. Zeit. 1887 S. 98, durch Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1887, I 313.
186. — **21**. 441 u. 469 (1897).
187. Rev. chim. anal. appl. V (20) 405, durch The Analyst **23**. 25 (1898).
188. Journ. amer. chem. Soc. 1900 S. 652, durch — **26**. 51 (1901).
189. Chem. Zeit. **25**. 759 (1901).
190. Amer. chem. Journ. **28**. 298, durch Chem. Centralbl. 1902, II 1342.
191. Chem. News **82**. 55, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1900 S. 1185 u. 1901 S. 927.
192. Zeitschr. f. anal. Chem. **41**. 675 (1902).
- 193, a. Chem. News **46**. 4, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 69 (1884).
- 193, b. Journ. Franklin, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1893 S. 705.
194. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **21**. 2762 (1888).
195. Rev. gen. de chim. pure et appl. **6**, durch Chem. Centralbl. 1903, I 542.
196. Chem. Zeit. **11**. 193 (1887), durch Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1887, I 268.
197. Stahl und Eisen **11**. 238, durch Chem. Centralbl. 1891, I 603.
198. — — — **12**. 381, durch — 1892, II 56.
199. J. A. Ch. **6**. 204, durch Chem. Centralbl. 1892 II 185.
200. Pharm. J. Transact. 1894, durch Chem. Centralbl. 1894, I 927.
201. Journ. amer. chem. Soc. **17**. 950, durch Chem. Centralbl. 1896, I 459.
202. Bull. de l'Assoc. belg. du chim. **15**. 125, durch Chem. Centralbl. 1901, I 1341.
203. Journ. amer. **17**. 925, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1896 S. 173.
204. Journ. amer. chem. Soc. **24**. 895, durch Chem. Centralbl. 1902, II 1076.
205. Eng. and Mining Journ. **74**. 781 (1902), durch Chem. Zeit. Repert. **27**. 5 (1903).
206. Annal. chim. anal. appl. **7**. 405 (1902), durch Chem. Centralbl. 1903, I 57.
207. Zeitschr. f. physiolog. Chem. **37**. 115 (1902), durch Chem. Zeit. Repert. **27**. 56 (1903).
208. Zeitschr. f. anal. Chem. **27**. 142 (1888).
209. Gazz. chim. **4**. 567, durch Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. S. 258 (1875).
210. A. A. Blair: The chem. Anal. of iron II 95, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **31**. 71 (1892).
211. Journ. amer. chem. Soc. **16**. 553, durch Chem. Centralbl. 1894, II 535 und
— — **17**. 129, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1895 S. 141.
212. Zeitschr. f. anal. Chem. **31**. 75 (1892).
213. Inaug. Dissert. 1883, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 422 (1884).
214. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. S. 258 (1875).
215. Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**. 117 (1897).
216. Berg. u. Hütte. Zeit. **56**. 83 (1897), durch Zeitschr. f. anal. Chem. **38**. 113 (1899).
217. Monatshefte für Chemie **19**. 5, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **39**. 464 (1900).
218. Bull. chim. **47**. 745, durch Zeitschr. f. d. chem. Indust. 1887, I 312.
219. Zeitschr. f. anal. Chem. **30**. 200 (1891).
220. Bull. soc. chim. Paris (3) **17**. 823 (1897).
221. Journ. Soc. chem. Ind. **16**. 498, durch Chem. Centralbl. 1897, II 386.
222. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 141 (1880) — 222, a S. 143.
223. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891 S. 127 — 223, a S. 128.
224. Zeitschr. f. anal. Chem. **18**. 124 (1879) — 224, a S. 125.
225. Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 138, durch Chem. Centralbl. 1895, II 62.
226. Svensk kemisk Tidskrift 1898 S. 10, durch Chem. Zeit. Repert. **22**. 309 (1898).
227. Compt. rend. **75**. 348 (1872).
228. Chem. Zeit. **27**. 1151 (1903).
229. Annal. de chim. et de phys. (4) **7**. 358 (1866).
230. Zeitschr. f. anal. Chem. **24**. 179 (1885).

231. Chem. Zeit. **9**. 1870, durch Zeitschr. f. anal. Chem. **25**. 416 (1886).
232. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890 S. 25.
233. Repert. Pharm. (3) **11**. 145 (1899), durch Chem. Zeit. Repert. **23**. 129 (1899).
234. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894 S. 544.
235. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 375 (1880).
236. Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch. **13**. 1269 (1880).
237. Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 208 (1881).
238. — **18**. 221 (1879).
239. Die chem. Industr. **4**. 194 (1881).
240. Compt. rend. **100**. 1595 (1885).
241. Ö. U. 1892 S. 664, durch Chem. Centralbl. 1892, II 630 241, a S. 629.
242. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890 S. 210.
243. Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 53 (1881) — 243, a S. 51.
244. Svensk kem. Tidskr. 1902, durch Chem. Zeit. Repert. **26**. 297 u. 355 (1902)
245. Chem. News **51**. 102, durch Chem. Centralbl. 1885 S. 282.
246. — **71**. 69, durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1895 S. 145.
247. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894 S. 678.
248. Chem. Zeit. **12**. 85, durch Chem. Centralbl. 1888 S. 346.
249. — **12**. 1390, — — — 1888 S. 1629.
250. 60. Naturf. Versamml. Wiesbaden, durch Chem. Centralbl. 1887 S. 1526.
251. Die landwirthsch. Versuchsstat. **37**. 302 (1890).
252. Chem. Zeit. **20**. 305 (1896).
253. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893 S. 74.
254. Journ. amer. chem. Soc. **17**. 513, durch Chem. Centralbl. 1895, II 321.
255. Zeitschr. f. angew. Chem. 1904 S. 395.
256. Gazz. chim. Ital. **32** I (1902).
257. Compt. rend. **123**. 773 u. 779 (1896).
258. Poggend. Annal. **73**. 143 u. 146 (1848).
259. Zeitschr. f. anal. Chem. **20**. 57 (1881).
260. Zeitschr. f. angew. Chem. 1890 S. 701.
261. — — 1901 S. 1137.
262. Annal. de Chim. anal. **11** (1) 4, durch The Analyst **22**. 111 (1897).
263. Die landwirthsch. Versuchsstat. **47**. 357 (1896).
264. Zeitschr. f. anal. Chem. **12**. 10 bis 14 (1873).
265. — — **18**. 229 (1879).
266. — — **32**. 535 (1893).
267. Zeitschr. f. angew. Chem. 1892 S. 639.
268. Zeitschr. f. anal. Chem. **19**. 148 (1880).
269. — — **43**. 279 (1904).

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
I. Einleitung	3
II. Übersicht über andere Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure	4
A. Die Phosphorsäure wird in eine konstant zusammengesetzte Verbindung übergeführt	4
1. Durch Gewichtsanalyse	4
2. Durch Massanalyse	5
3. Durch Ermittlung eines der anderen Stoffe der Verbindung	10
B. Die Phosphorsäure wird als Differenz bestimmt	10
C. Die Phosphorsäure wird als eine unlösliche Verbindung gefällt, deren Phosphorsäuregehalt ermittelt wird	11
1. Durch Gewichtsanalyse	11
2. Durch Massanalyse	12
D. Die Phosphorsäure wird als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, nachdem die anderen Stoffe umgehildet sind	13
1. In unlösliche Verbindungen	13
2. In komplexe Verbindungen, die nicht gefällt werden	14
E. Andere Methoden	14
III. Allgemeines	14
A. Die Präparate	15
B. Die Reagenzien	16
C. Die Reagenzlösungen	17
D. Die Genauigkeit	18
E. Zur Darstellung der Konzentrationen und der Ergebnisse	19
IV. Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat ohne Rücksicht auf die Zitratmethode	20
A. Historische Übersicht	20
B. Eigene Untersuchungen	25
1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats	25
2. Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumchloridlösungen bei dem Kochpunkt des Wassers	27
3. Fällung der Phosphorsäure aus kalter Lösung	30
a. Direkte Fällung	30
b. Nach Lösung des Ammoniumphosphomolybdat in Ammoniak	31
c. Volumetrische Bestimmungen	36
4. Fällung der Phosphorsäure aus heisser Lösung	39
a. Allgemeines	39
b. Bei Nichtanwesenheit von Ammoniummolybdat	40
c. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung	42

	Seite
d. Bei Anwesenheit von Ammoniummolybdat	43
e. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung	45
f. Abschliessende Fällungsversuche	46
V. Die Molybdäufällung	48
A. Historische Einleitung	48
1. Quantitative Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat	48
2. Verwendung des Ammoniumphosphomolybdats zur Ermittlung der Phosphorsäuremenge	51
B. Experimentelles	54
1. Die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats im Wasser	54
2. Die Fällungsbedingungen	55
3. Das Auswaschen	60
4. Wägung des Molybdänniederschlags	60
VI. Die Zitratfällungsmethode	64
A. Historischer Überblick	64
B. Eigene Untersuchungen	67
1. Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats	67
2. Zitratfällung ohne Zusatz fremder Stoffe	69
3. Zitratfällung bei Zusatz fremder Stoffe	71
a. Bei Gegenwart von Kalziumchlorid	71
b. Bei Gegenwart von Ferrichlorid und Kaliumaluminiumsulfat	73
c. Bei Gegenwart von Ammoniumsulfat	74
d. Bei Gegenwart von Kieselsäure	75
e. Bei Gegenwart von Arsensäure	75
f. Zusammenfassung	75
VII. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure	76
A. Historischer Überblick	76
B. Eigene Versuche	77
1. Die Reaktionsordnung	78
2. Die Hydratationsgeschwindigkeit	79
VIII. Düngieranalysen	81
A. Die Arbeitsmethode	81
1. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure	82
2. Die Molybdän-Magnesiummethode	82
3. Die Zitratfällungsmethode	83
B. Untersuchungen von Kunstdüngemitteln und Rohphosphaten	85
1. Wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate	85
2. Wasserlösliche Phosphorsäure der Doppelsuperphosphate	86
3. Gesamtphosphorsäure der Rohphosphate und des Knochenmehls	86
4. Thomasphosphatmehl	87
a. Zitronensäurelösliche Phosphorsäure	87
b. Gesamtphosphorsäure	89
5. Rückblick	90
IX. Zusammenfassung	91
X. Litteraturverzeichnis	93

RECHERCHES
SUR LES
FONCTIONS SPHÉRIQUES

PAR

DR. NIELS NIELSEN,

DOCENT DE MATHÉMATIQUES PURES À L'UNIVERSITÉ DE COPENHAGUE

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATH. AFD. II. 5



KØBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1906

Introduction.

La théorie des fonctions sphériques présente dans son développement historique de nombreuses analogies avec celle des fonctions cylindriques.

En effet, l'introduction même de ces deux groupes de fonctions dans l'Analyse était déjà entièrement analogue, c'est-à-dire que des cas particuliers de ces deux catégories de fonctions se sont présentés comme coefficients dans des développements essentiels en Astronomie théorique et en Mécanique analytique.

Or, une telle introduction non analytique des fonctions susdites, ne pénétrant pas jusqu'aux propriétés fondamentales, a été fatale au développement d'une théorie systématique et générale de ces sortes de fonctions, et cela pendant une centaine d'années environ.

En effet, LEGENDRE¹⁾ a introduit, pour étudier l'attraction des sphéroïdes, la *fonction sphérique* ordinaire de première espèce, souvent nommée *polynome de Legendre*, savoir notre fonction $P^{\frac{1}{2}, n}(x)$, n désignant un positif entier. La distribution de la chaleur ou de l'électricité dans un anneau a conduit C. NEUMANN²⁾ à la *fonction anulaire*, savoir notre fonction $P^{\frac{1}{2}, n+\frac{1}{2}}(x)$, n désignant un entier non négatif, tandis que F.-G. MEHLER³⁾ a introduit la *fonction conique*, savoir notre fonction $P^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+\nu}(x)$, ν étant une quantité finie quelconque.

Cependant il a été nécessaire d'introduire les trois fonctions complémentaires, savoir les fonctions $Q^{\nu, \rho}(x)$ correspondantes et encore les six *fonctions adjointes*.

Or, toutes les fonctions ainsi obtenues possédant un grand nombre de propriétés communes, il a été nécessaire de développer *six* ou bien *douze fois* de telles propriétés.

On voit que l'histoire des fonctions cylindriques présente une phase analogue, parce qu'il a été nécessaire de développer la plupart des propriétés de $J^{\nu}(x)$ encore une fois pour la fonction de seconde espèce $Y^{\nu}(x)$.

Dans mon *Traité des fonctions cylindriques*⁴⁾ j'ai développé une théorie systématique de ces transcendentes, ce qui nous épargne le double développement sus-

¹⁾ Mém. prés. à l'Acad. par divers savants t. 10; Paris 1785.

²⁾ Theorie der Elektrizitäts- und Wärmeverteilung in einem Ringe; Halle 1864.

³⁾ Journal für Mathematik. t. 68, p. 154; 1868.

⁴⁾ Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen; Leipzig. Teubner, 1904.

dit; j'ai pris pour point de départ deux équations fonctionnelles qui définissent complètement les fonctions en question.

Or, l'analogie analytique entre les fonctions sphériques et cylindriques (le dernier de ces groupes de fonctions peut être considéré comme des valeurs limites du premier) engage beaucoup à essayer de développer une théorie analogue des fonctions sphériques.

Dans deux Notes que l'*Académie des Sciences de France* m'a fait l'honneur de publier dans ses *Comptes rendus*¹⁾ j'ai indiqué les fondements d'une telle théorie systématique.

Dans le présent Mémoire je commence par développer plus amplement les idées indiquées dans les Notes susdites, puis j'étudie assez en détail les propriétés fondamentales des fonctions ainsi obtenues: je les appelle *fonctions métasphériques*, désignation qui résulte des remarques critiques de mon ami M. A. WANGERIN²⁾, de Halle.

L'avantage de cette méthode saute aux yeux.

En effet, dans le § 5 je démontre qu'il suffit d'étudier une seule fonction métasphérique, savoir la fonction $Q^{\nu, \rho}(x)$. Cette fonction générale, qui donne comme des cas particuliers les fonctions sphériques, annulaires et coniques, possède cependant un grand nombre des propriétés connues de ces fonctions particulières.

Or, les propriétés de $Q^{\nu, \rho}(x)$ étant trouvées, on en déduit les propriétés correspondantes des fonctions susdites plus particulières en cherchant simplement la vraie valeur des expressions indéterminées, précisément comme je l'ai fait pour $Y^n(x)$ dans mon Traité signalé ci-dessus.

Les deux premiers chapitres du présent Mémoire sont consacrés à l'étude de $Q^{\nu, \rho}(x)$; dans le troisième chapitre je considère le cas particulier où ρ est égal à un entier non négatif. Un grand nombre des résultats particuliers ainsi obtenus sont connus, mais déduits d'une manière moins systématique et moins générale.

Dans le quatrième et dernier chapitre j'étudie les séries *neumannniennes* de fonctions $P^{\nu, n}(x)$, séries que j'ai appliquées dans deux Mémoires dont le premier vient de paraître tandis que le dernier paraîtra dans les *Annaes scientificos da Academia Polytechnica do Porto*.

Du reste, je me réserve de revenir, dans des recherches ultérieures, aux fonctions que je viens d'introduire ici.

¹⁾ 30 mai et 20 juin 1904.

²⁾ Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, t. II, p. 732; 1904.

Copenhague, le 7 octobre 1905.

Niels Nielsen.

CHAPITRE I.

Propriétés fondamentales des fonctions métasphériques.

§ 1. Définitions générales de $K^{\nu, \rho}(x)$.

Nous désignons comme fonction *métasphérique* de l'argument x , du paramètre ν et de l'indice ρ , une fonction $K^{\nu, \rho}(x)$ qui est assujettie à satisfaire à ces deux équations fonctionnelles

$$(1-x^2)D_x K^{\nu, \rho}(x) = (\rho+2\nu)x K^{\nu, \rho}(x) - (\rho+1)K^{\nu, \rho+1}(x), \quad (1)$$

$$2(\rho+\nu)x K^{\nu, \rho}(x) = (\rho+1)K^{\nu, \rho+1}(x) + (\rho+2\nu-1)K^{\nu, \rho-1}(x), \quad (2)$$

mais qui est du reste aussi arbitraire que ces conditions le permettent.

Ajoutons maintenant les deux formules (1), (2), nous obtenons :

$$(1-x^2)D_x K^{\nu, \rho}(x) = -\rho x K^{\nu, \rho}(x) + (\rho+2\nu-1)K^{\nu, \rho-1}(x), \quad (3)$$

équation qui peut remplacer une des formules originelles (1) ou (2) dans la définition de $K^{\nu, \rho}(x)$.

Pour résoudre les équations fonctionnelles susdites, cherchons tout d'abord les solutions qui sont des *fonctions analytiques de l'argument x* . A cet effet, différencions par rapport à x l'équation (1), puis éliminons, entre (1) et la formule ainsi obtenue, les deux fonctions $K^{\nu, \rho+1}(x)$ et $D_x K^{\nu, \rho+1}(x)$, ce qui s'effectuera sans peine à l'aide de la formule obtenue de (3) en y mettant $\rho+1$ au lieu de ρ .

Ces réductions faites, nous trouvons une équation différentielle, linéaire et homogène du second ordre, savoir :

$$(1-x^2)y^{(2)} - (1+2\nu)xy^{(1)} + \rho(\rho+2\nu)y = 0, \quad (4)$$

où y désigne la fonction métasphérique particulière qui est supposée fonction *analytique* de x ; nous verrons du reste que l'équation (4) n'est autre chose qu'un cas particulier de l'équation de GAUSS.

Appliquons maintenant l'identité évidente

$$D_x(1-x^2)^{\nu+\frac{1}{2}} = -(1+2\nu)(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot x$$

puis multiplions par $(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}}$ les deux membres de (4), il résulte :

$$D_x[(1-x^2)^{\nu+\frac{1}{2}} \cdot y^{(1)}] = -\rho(\rho+2\nu)(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot y. \quad (5)$$

Or, il est évident que la forme de notre équation différentielle (4) montrera que son intégrale complète est holomorphe dans toute l'étendue du plan des x à l'exception des trois points isolés $x = +1$, $x = -1$, $x = \infty$; c'est-à-dire que nous avons à étudier séparément les deux cas différents qui correspondent à $|x| < 1$ et $|x| > 1$.

Quant au dernier de ces deux cas, introduisons comme variable indépendante $\frac{1}{x}$ au lieu de x , puis appliquons les identités élémentaires

$$\left. \begin{aligned} f^{(1)}(z)_{z=\frac{1}{x}} &= -x^2 D_x f\left(\frac{1}{x}\right) \\ f^{(2)}(z)_{z=\frac{1}{x}} &= x^4 D_x^2 f\left(\frac{1}{x}\right) + 2x^3 D_x f\left(\frac{1}{x}\right), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

il résulte, en vertu de (4), cette équation nouvelle:

$$x^2(1-x^2)z^{(2)} + (1-2\nu-2x^2)xz^{(1)} - \rho(\rho+2\nu)z = 0, \quad (7)$$

où nous avons posé pour abrégier $z = K^{\nu, \rho}\left(\frac{1}{x}\right)$.

§ 2. Les quatre fonctions particulières M , N , P et Q .

L'intégrale complète de l'équation différentielle § 1, (4) peut être trouvée en transformant l'équation générale de Gauss, dont l'intégrale complète s'exprime à l'aide de deux fonctions hypergéométriques. Or, il est aussi facile d'appliquer la méthode ordinaire pour intégrer, à l'aide des séries de puissances, une équation différentielle linéaire.

A cet effet, introduisons dans § 1, (4) une série de la forme

$$y = \sum_{s=0}^{s=\infty} c_{2s} \cdot x^{k+2s}, \quad (1)$$

nous aurons pour la détermination des coefficients c_{2s} une formule réursive, comme voici:

$$(2s+k)(2s+k-1)c_{2s} = (2s+k-\rho-2)(2s+k+\rho+2\nu-2)c_{2s-2}, \quad (2)$$

tandis que le premier exposant inconnu k se détermine à l'aide de l'équation déterminante

$$k(k-1) = 0,$$

ce qui donnera ces deux valeurs fixes et par conséquent toujours *différentes*:

$$k = 0, \quad k = 1, \quad (3)$$

d'où, en vertu de (1), (2), ces deux intégrales particulières de § 1, (4)

$$y_1 = F\left(-\frac{\rho}{2}, \nu + \frac{\rho}{2}, \frac{1}{2}, x^2\right) = F_1''(x) \quad (4)$$

$$y_2 = x \cdot F\left(\frac{1-\rho}{2}, \nu + \frac{1+\rho}{2}, \frac{3}{2}, x^2\right) = G_1^\rho(x), \quad (5)$$

où F désigne la série hypergéométrique ordinaire.

Il est évident que les deux intégrales particulières (4), (5), applicables pour $|x| < 1$, sont toujours *indépendantes* entre elles.

Introduisons ensuite dans § 1, (7) la série de puissances (1), le même procédé donnera, si nous posons $\frac{1}{x}$ au lieu de x , les deux autres intégrales particulières de notre équation différentielle

$$y_3 = x^\rho \cdot F\left(\frac{1-\rho}{2}, -\frac{\rho}{2}, 1-\nu-\rho, \frac{1}{x^2}\right) = F_2''(x) \quad (6)$$

$$y_4 = x^{-\rho-2\nu} \cdot F\left(\nu + \frac{\rho}{2}, \nu + \frac{\rho+1}{2}, 1+\nu+\rho, \frac{1}{x^2}\right) = G_2''(x) \quad (7)$$

qui sont applicables pour $|x| > 1$.

Il est évident que les intégrales (6), (7) sont *indépendantes* entre elles, le cas particulier $\rho = -\nu$ excepté.

Cela posé, il nous reste encore à déterminer des combinaisons linéaires et homogènes des deux groupes d'intégrales particulières que nous venons de trouver, de sorte que les fonctions ainsi obtenues satisfassent aux équations fonctionnelles § 1, (1), (3).

Considérons d'abord le cas $|x| < 1$, il faut admettre

$$K^{\nu, \rho}(x) = A(\nu, \rho) F_1''(x) + B(\nu, \rho) G_1''(x), \quad (8)$$

où les coefficients A et B doivent être indépendants de x tous les deux, parce que la fonction métasphérique qui est fonction *analytique* de x doit satisfaire à l'équation différentielle § 1, (4).

Introduisons maintenant dans les équations fonctionnelles susdites la fonction (8), puis appliquons ces deux identités:

$$(1-x^2) D_x F_1''(x) = (\rho+2\nu)x F_1''(x) - (\rho+1)(\rho+2\nu) G_1^{\rho+2}''(x),$$

$$(1-x^2) D_x G_1''(x) = (\rho+2\nu)x G_1''(x) + F_1^{\rho+1}''(x),$$

tirées directement des définitions; il résulte que les deux fonctions A et B doivent satisfaire aux conditions

$$(\rho+2\nu)A(\nu, \rho) = B(\nu, \rho+1),$$

$$B(\nu, \rho) = -(\rho+1)A(\nu, \rho+1),$$

ce qui donnera immédiatement:

$$(\rho+2\nu)A(\nu, \rho) = -(\rho+2)A(\nu, \rho+2),$$

d'où finalement:

$$A(\nu, \rho) = \frac{\Gamma\left(\frac{\rho}{2} + \nu\right)}{\Gamma\left(\frac{\rho}{2} + 1\right)} \cdot \omega(\nu, \rho)$$

$$B(\nu, \rho) = -\frac{2\Gamma\left(\nu + \frac{\rho+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\rho+1}{2}\right)} \cdot \omega(\nu, \rho+1),$$

où $\omega(\nu, \rho)$ désigne une fonction de ν et ρ , assujettie à satisfaire à la condition de périodicité

$$\omega(\nu, \rho+2) = -\omega(\nu, \rho),$$

mais étant du reste complètement arbitraire.

Cela posé, il est évident que ces deux fonctions particulières

$$M^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right) \cos \frac{\rho\pi}{2}}{\Gamma(\nu) \Gamma\left(\frac{\rho}{2} + 1\right)} \cdot y_1 + \frac{2\Gamma\left(\nu + \frac{\rho+1}{2}\right) \sin \frac{\rho\pi}{2}}{\Gamma(\nu) \Gamma\left(\frac{\rho+1}{2}\right)} \cdot y_2 \quad (9)$$

$$N^{\nu, \rho}(x) = -\frac{2^{2\nu-2} \sqrt{\pi} \Gamma\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right) \sin \frac{\pi\rho}{2}}{\Gamma\left(\frac{\rho}{2} + 1\right)} \cdot y_1 + \frac{2^{2\nu-1} \sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{\rho+1}{2} + \nu\right) \cos \frac{\rho\pi}{2}}{\Gamma\left(\frac{\rho+1}{2}\right)} \cdot y_2, \quad (10)$$

définies toutes les deux, pourvu que $|x| < 1$, sont des fonctions métasphériques de l'argument x , du paramètre ν et de l'indice ρ , et elles sont certainement parmi les plus simples de ces sortes de fonctions.

Dans le second cas, où $|x| > 1$, nous obtenons de la même manière, en appliquant ces deux identités

$$\begin{aligned} (1-x^2) D_x F_2^\rho(x) &= (\rho+2\nu) x F_2^\rho(x) - 2(\nu+\rho) F_2^{\rho+4}(x) \\ (1-x^2) D_x G_2^\rho(x) &= (\rho+2\nu) x G_2^\rho(x) - \frac{(\rho+1)\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)}{\nu + \rho + 1} \cdot G_2^{\rho+1}(x), \end{aligned}$$

faciles à vérifier, ces deux autres fonctions métasphériques beaucoup plus simples que les deux précédentes :

$$P^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma(\nu+\rho)(2x)^\rho}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+1)} \cdot F\left(\frac{1-\rho}{2}, -\frac{\rho}{2}, 1-\nu-\rho, \frac{1}{x^2}\right) \quad (11)$$

$$Q^{\nu, \rho}(x) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\rho+2\nu) x^{-\rho-2\nu}}{2^{\rho+1} \cdot \Gamma(\nu+\rho+1)} \cdot F\left(\nu + \frac{\rho+1}{2}, \nu + \frac{\rho}{2}, 1+\nu+\rho, \frac{1}{x^2}\right). \quad (12)$$

Les coefficients que nous venons d'introduire dans nos quatre fonctions métasphériques particulières sont choisis, de sorte que tous les coefficients des fonctions susdites qui correspondent à $\nu = \frac{1}{2}$ et à ρ égal à un entier non négatif deviennent des nombres *rationnels*.

On voit du reste que nos quatre fonctions en question deviendront illusoirs pour des valeurs particulières du paramètre et de l'indice. Dans ces cas il faut modifier les définitions susdites en multipliant par des fonctions convenables de ν et ρ , périodiques par rapport à ρ en ayant la période additive $+1$.

Or, de tels cas particuliers ne présentent aucun intérêt ici, où il s'agit de fonder une théorie générale et systématique des fonctions sphériques et des fonctions analogues.

§ 3. Le déterminant fonctionnel.

Dans ce qui suit nous avons à appliquer le déterminant fonctionnel formé des fonctions M et N ou P et Q ; désignons par $K_1^{\nu, \rho}(x)$ et $K_2^{\nu, \rho}(x)$ un groupe de ces intégrales de § 1, (4), puis posons :

$$J_1^{\nu, \rho}(x) = \begin{vmatrix} K_1^{\nu, \rho}(x) & D_x K_1^{\nu, \rho}(x) \\ K_2^{\nu, \rho}(x) & D_x K_2^{\nu, \rho}(x) \end{vmatrix} \quad (1)$$

une formule générale très connue donnera, en vertu de § 1, (4), pour notre déterminant cette expression¹⁾

$$J^{\nu, \rho}(x) = C \cdot e^{\int \frac{(1+2\nu)x}{1-x^2} dx} = C \cdot (1-x^2)^{-\nu-\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

où C désigne un facteur indépendant de x .

Cela posé, éliminons, à l'aide de § 1, (1), les dérivées de K_1 et K_2 dans J , puis mettons pour abrégé:

$$D^{\nu, \rho}(x) = \begin{vmatrix} K_1^{\nu, \rho}(x) & K_1^{\nu, \rho+1}(x) \\ K_2^{\nu, \rho}(x) & K_2^{\nu, \rho+1}(x) \end{vmatrix}; \quad (3)$$

il résulte cette relation simple:

$$D^{\nu, \rho}(x) = \frac{x^2-1}{\rho+1} \cdot J^{\nu, \rho}(x). \quad (4)$$

Déterminons maintenant le coefficient C qui figure dans (2). Posons d'abord:

$$K_1^{\nu, \rho}(x) = M^{\nu, \rho}(x), \quad K_2^{\nu, \rho}(x) = N^{\nu, \rho}(x),$$

puis mettons dans (2) $x=0$, la formule

$$V\pi \cdot \Gamma(2\omega) = \Gamma(\omega) \Gamma\left(\omega + \frac{1}{2}\right) \cdot 2^{2\omega-1} \quad (5)$$

donnera immédiatement la formule cherchée:

$$\begin{vmatrix} M^{\nu, \rho}(x) & D_x M^{\nu, \rho}(x) \\ N^{\nu, \rho}(x) & D_x N^{\nu, \rho}(x) \end{vmatrix} = \frac{V\pi \Gamma(\rho+2\nu)}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+1)} \cdot (1-x^2)^{-\frac{1}{2}-\nu}, \quad (6)$$

d'où, en vertu de (4), la formule analogue:

$$\begin{vmatrix} M^{\nu, \rho}(x) & M^{\nu, \rho+1}(x) \\ N^{\nu, \rho}(x) & N^{\nu, \rho+1}(x) \end{vmatrix} = -\frac{V\pi \Gamma(\rho+2\nu)}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+2)} (1-x^2)^{\frac{1}{2}-\nu}. \quad (7)$$

Posons ensuite:

$$K_1^{\nu, \rho}(x) = P^{\nu, \rho}(x), \quad K_2^{\nu, \rho}(x) = Q^{\nu, \rho}(x),$$

puis mettons dans ce cas

$$J^{\nu, \rho}(x) = C_1 \cdot (x^2-1)^{-\frac{1}{2}-\nu}, \quad (8)$$

la valeur de C_1 se détermine en multipliant par $x^{2\nu+1}$ les deux membres de (8) et en mettant ensuite $|x| = \infty$, ce qui donnera:

$$\begin{vmatrix} P^{\nu, \rho}(x) & D_x P^{\nu, \rho}(x) \\ Q^{\nu, \rho}(x) & D_x Q^{\nu, \rho}(x) \end{vmatrix} = -\frac{V\pi \Gamma(\rho+2\nu)}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+1)} \cdot (x^2-1)^{-\frac{1}{2}-\nu}, \quad (9)$$

¹⁾ L. Fuchs dans le Journal de Crelle t. 66.

d'où, en vertu de (4), la formule analogue :

$$\left| \begin{array}{cc} P^{\nu, \rho}(x) & P^{\nu, \rho+1}(x) \\ Q^{\nu, \rho}(x) & Q^{\nu, \rho+1}(x) \end{array} \right| = -\frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\rho+2\nu)}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+2)} \cdot (x^2-1)^{\frac{1}{2}-\nu}. \quad (10)$$

§ 4. La fonction métasphérique la plus générale.

Les résultats développés dans le paragraphe précédent nous permettent de déterminer facilement la fonction métasphérique la plus générale.

A cet effet, remarquons que l'équation § 1, (2) est, par rapport à l'indice ρ , une équation aux différences finies, linéaire et homogène du second ordre, puis désignons par K_1 et K_2 les deux fonctions M et N ou P et Q , selon que $|x| \leq 1$, nous savons que la fonction métasphérique la plus générale de l'argument x , du paramètre ν et de l'indice ρ se présente toujours sous cette forme

$$K^{\nu, \rho}(x) = \mathfrak{A}^{\nu, \rho}(x) K_1^{\nu, \rho}(x) + \mathfrak{B}^{\nu, \rho}(x) K_2^{\nu, \rho}(x), \quad (1)$$

où les deux coefficients \mathfrak{A} et \mathfrak{B} doivent satisfaire à la condition de périodicité

$$\mathfrak{A}^{\nu, \rho+1}(x) = \mathfrak{A}^{\nu, \rho}(x), \quad \mathfrak{B}^{\nu, \rho+1}(x) = \mathfrak{B}^{\nu, \rho}(x). \quad (2)$$

Introduisons maintenant dans § 1, (1) la fonction $K^{\nu, \rho}(x)$ ainsi définie, puis remarquons que K_1 et K_2 sont des solutions de cette équation; nous obtenons la condition, nécessaire et suffisante à la fois, pour que K satisfasse à l'équation fonctionnelle susdite, savoir :

$$K_1^{\nu, \rho}(x) D_x \mathfrak{A}^{\nu, \rho}(x) + K_2^{\nu, \rho}(x) D_x \mathfrak{B}^{\nu, \rho}(x) = 0. \quad (3)$$

Supposons ensuite que les coefficients \mathfrak{A} et \mathfrak{B} ne soient pas indépendants de x tous les deux, l'équation (3) se présente aussi sous cette autre forme :

$$\frac{K_1^{\nu, \rho}(x)}{K_2^{\nu, \rho}(x)} = -\frac{D_x \mathfrak{B}^{\nu, \rho}(x)}{D_x \mathfrak{A}^{\nu, \rho}(x)}; \quad (4)$$

c'est-à-dire que le premier membre de (4) doit être une fonction périodique de ρ en ayant la période additive $+1$, ce qui est impossible, parce que la formule § 3, (3) donnera sans peine :

$$\frac{K_1^{\nu, \rho}(x)}{K_2^{\nu, \rho}(x)} = \frac{K_1^{\nu, \rho+1}(x)}{K_2^{\nu, \rho+1}(x)} + \frac{D^{\nu, \rho}(x)}{K_2^{\nu, \rho}(x) K_2^{\nu, \rho+1}(x)}.$$

Cela posé, il est évident que les fonctions \mathfrak{A} et \mathfrak{B} doivent nécessairement être indépendantes de x toutes les deux, d'où ce théorème fondamental :

La fonction métasphérique la plus générale de l'argument x , du paramètre ν et de l'indice ρ se présente sous cette forme :

$$K^{\nu, \rho}(x) = \mathfrak{A}(\nu, \rho) K_1^{\nu, \rho}(x) + \mathfrak{B}(\nu, \rho) K_2^{\nu, \rho}(x), \quad (5)$$

où K_1 et K_2 désignent les fonctions particulières M et N ou P et Q , selon que $|x| \lesseqgtr 1$, tandis que \mathfrak{A} et \mathfrak{B} sont des fonctions de ν et ρ , assujetties à satisfaire seulement à la condition de périodicité

$$\mathfrak{A}(\nu, \rho+1) = \mathfrak{A}(\nu, \rho), \quad \mathfrak{B}(\nu, \rho+1) = \mathfrak{B}(\nu, \rho), \quad (6)$$

mais étant du reste complètement arbitraires.

La formule (5) donnera immédiatement ce corollaire du théorème précédent:

La fonction métasphérique la plus générale est une fonction analytique de son argument, et intégrale de l'équation différentielle § 1, (4).

La même formule (5) montrera du reste que la fonction métasphérique générale ne présente aucun intérêt particulier, sauf de réunir dans une seule fonction les quatre fonctions particulières introduites dans le § 2.

Considérons encore cette autre fonction métasphérique:

$$L^{\nu, \rho}(x) = \mathfrak{A}_1(\nu, \rho) K_1^{\nu, \rho}(x) + \mathfrak{B}_1(\nu, \rho) K_2^{\nu, \rho}(x), \quad (7)$$

le théorème sur la multiplication de deux déterminants donnera immédiatement:

$$\begin{vmatrix} K^{\nu, \rho}(x) & D_x K^{\nu, \rho}(x) \\ L^{\nu, \rho}(x) & D_x L^{\nu, \rho}(x) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathfrak{A}(\nu, \rho) & \mathfrak{B}(\nu, \rho) \\ \mathfrak{A}_1(\nu, \rho) & \mathfrak{B}_1(\nu, \rho) \end{vmatrix} \cdot J^{\nu, \rho}(x) \quad (8)$$

$$\begin{vmatrix} K^{\nu, \rho}(x) & K^{\nu, \rho+1}(x) \\ L^{\nu, \rho}(x) & L^{\nu, \rho+1}(x) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathfrak{A}(\nu, \rho) & \mathfrak{B}(\nu, \rho) \\ \mathfrak{A}_1(\nu, \rho) & \mathfrak{B}_1(\nu, \rho) \end{vmatrix} \cdot D^{\nu, \rho}(x), \quad (9)$$

où $J^{\nu, \rho}(x)$ et $D^{\nu, \rho}(x)$ désignent les deux déterminants introduits dans le § 3.

§ 5. Les trois invariants d'une fonction métasphérique.

Les équations fonctionnelles du § 1 que nous avons prises comme définition d'une fonction métasphérique nous permettent de soumettre le paramètre et l'indice d'une telle fonction à certaines transformations simples qui nous conduiront toujours à des fonctions métasphériques, abstraction faite d'un simple facteur peut-être.

1°. Posons dans § 1, (1), (3) — $\rho - 2\nu$ au lieu de ρ , nous retrouvons, dans l'ordre inverse, ces mêmes équations fonctionnelles, ce qui donnera une identité générale de la forme suivante:

$$K^{\nu, -\rho-2\nu}(x) = K_1^{\nu, \rho}(x), \quad (1)$$

d'où le théorème général:

La fonction $K^{\nu, -\rho-2\nu}(x)$ est une fonction métasphérique de l'argument x , du paramètre ν et de l'indice ρ .

Considérons les deux fonctions particulières P et Q , il résulte des identités de la forme suivante:

$$P^{\nu, -\rho-2\nu}(x) = a(\nu, \rho) P^{\nu, \rho}(x) + b(\nu, \rho) Q^{\nu, \rho}(x) \quad (2)$$

$$Q^{\nu, -\rho-2\nu}(x) = a_1(\nu, \rho) P^{\nu, \rho}(x) + b_1(\nu, \rho) Q^{\nu, \rho}(x), \quad (3)$$

où les quatre coefficients a et b sont des fonctions périodiques de ρ en ayant la période additive $+1$. Or, faisons tourner autour du point critique $x = \infty$ la variable x , nous aurons immédiatement

$$a(\nu, \rho) = b_1(\nu, \rho) = 0;$$

multiplions ensuite par $x^{\rho+2\nu}$ respectivement par $x^{-\rho}$ les deux membres des formules ainsi simplifiées (2) et (3), puis mettons $|x| = \infty$, nous aurons finalement ces deux formules élégantes:

$$P^{\nu, -\rho-2\nu}(x) = - \frac{2^{1-2\nu} \sin \pi(\rho+2\nu)}{V\pi \Gamma(\nu) \sin \pi(\rho+\nu)} \cdot Q^{\nu, \rho}(x) \quad (4)$$

$$Q^{\nu, -\rho-2\nu}(x) = - \frac{V\pi \Gamma(\nu) \sin \pi(\rho+\nu)}{2^{1-2\nu} \sin \pi \rho} \cdot P^{\nu, \rho}(x), \quad (5)$$

tandis que les formules analogues pour M et N sont beaucoup plus compliquées.

Les formules (4), (5) sont très intéressantes parce qu'elles montrent que nous pouvons nous borner à étudier une seule des deux fonctions P et Q , et alors il faut préférer la fonction Q , parce qu'elle est la plus simple.

Cela posé, la définition § 2, (12) de $Q^{\nu, \rho}(x)$ donnera immédiatement cette proposition intéressante:

Toute série hypergéométrique, dans laquelle la différence des deux premiers éléments est égale à $\frac{1}{2}$, est une fonction métasphérique, abstraction faite d'un simple facteur.

Nous aurons en effet, en vertu de § 2, (12):

$$F\left(\frac{a}{2}, \frac{a+1}{2}, \beta+1, \frac{1}{x^2}\right) = \frac{2^{2\beta-a+1} \Gamma(\beta+1) x^a}{V\pi \cdot \Gamma(a)} \cdot Q^{a-\beta, 2\beta-a}(x), \quad (6)$$

ou bien, en vertu de § 2, (11):

$$F\left(\frac{a}{2}, \frac{a+1}{2}, \beta+1, \frac{1}{x^2}\right) = \frac{\Gamma(a-\beta) \Gamma(1-a) (2x)^a}{\Gamma(-\beta)} \cdot P^{a-\beta, -a}(x). \quad (7)$$

La formule (6) nous permet de déduire immédiatement pour $Q^{\nu, \rho}(x)$ une expression intégrale très élégante.

A cet effet, prenons pour point de départ cette formule

$$\int_0^\infty J^\nu(tx) e^{-ty} t^\rho dt = \frac{x^\nu}{y^{\nu+\frac{\rho+1}{2}}} \cdot \frac{\Gamma(\nu+\rho+1)}{2^\nu \Gamma(\nu+1)} \cdot F\left(\frac{\nu+\rho+1}{2}, \frac{\nu+\rho+2}{2}, \nu+1, -\frac{x^2}{y^2}\right)$$

due à HANKEL¹⁾ et applicable pourvu que

$$\Re(\rho+\nu) > -1, \quad \Re(y \pm ix) > 0, \quad |x| < |y|;$$

une simple modification des significations donnera immédiatement la formule cherchée, savoir

$$Q^{\nu, \rho}(x) = \frac{2^\nu V\pi}{i^{\rho+\nu}} \cdot \int_0^\infty J^{\rho+\nu}(it) e^{-tx} t^{\nu-1} dt,$$

¹⁾ Voir mon Handbuch der Zylinderfunktionen, p. 185.

où il faut admettre à la fois

$$\Re(\rho + 2\nu) > 0, \quad \Re(x) > 1;$$

dans le cas particulier où $\Re(x) = 1$ il faut supposer encore que $\Re(\nu) < \frac{1}{2}$.

2°. Posons dans l'équation différentielle § 1, (4) $1 - \nu$ au lieu de ν et $-\rho - 1$ au lieu de ρ , puis mettons dans l'équation ainsi obtenue

$$K^{1-\nu, -\rho-1}(x) = (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot y,$$

nous aurons pour y précisément l'équation différentielle de la fonction métasphérique au paramètre ν et à l'indice ρ , d'où cet autre théorème général:

Désignons par $K^{\nu, \rho}(x)$ une fonction métasphérique de l'argument x , du paramètre ν et de l'indice ρ , nous aurons:

$$K^{1-\nu, -\rho-1}(x) = (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} (a \cdot P^{\nu, \rho}(x) + b \cdot Q^{\nu, \rho}(x)), \quad (8)$$

où a et b désignent des fonctions convenables de ν et ρ .

Considérons par exemple les deux fonctions P et Q , le même procédé que dans 1° donnera ces deux autres formules fondamentales:

$$(x^2-1)^{\frac{1}{2}-\nu} \cdot P^{1-\nu, -\rho-1}(x) = \frac{\Gamma(1+\rho) \sin \pi \rho}{\sqrt{\pi} \Gamma(1-\nu) \Gamma(\rho+2\nu) \sin \pi(\rho+\nu)} \cdot Q^{\nu, \rho}(x) \quad (9)$$

$$(x^2-1)^{\frac{1}{2}-\nu} \cdot Q^{1-\nu, -\rho-1}(x) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\nu) \Gamma(1+\rho) \sin \pi(\rho+\nu)}{\Gamma(\rho+2\nu) \sin \pi(\rho+2\nu)} \cdot P^{\nu, \rho}(x), \quad (10)$$

d'où, en combinant les deux groupes de formules (4) et (5), (9) et (10), ces deux identités singulières:

$$P^{1-\nu, \rho-1+2\nu}(x) = \frac{2^{2\nu-1} \Gamma(1+\rho) \Gamma(\nu)}{\Gamma(1-\nu) \Gamma(\rho+2\nu)} \cdot (x^2-1)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu, \rho}(x) \quad (11)$$

$$Q^{1-\nu, \rho-1+2\nu}(x) = \frac{2^{1-2\nu} \Gamma(1+\rho)}{\Gamma(\rho+2\nu)} \cdot (x^2-1)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu, \rho}(x). \quad (12)$$

Pour $\nu = \frac{1}{2}$ ces deux formules se réduisent à des identités *formelles*.

3°. Différentions enfin par rapport à x l'équation différentielle obtenue pour $K^{\nu-1, \rho+1}(x)$, nous retrouvons pour $D_x K^{\nu-1, \rho+1}(x)$ précisément l'équation § 1, (4); remarquons ensuite que les définitions § 2, (11), (12) donnent immédiatement ces deux formules particulières:

$$D_x P^{\nu-1, \rho+1}(x) = (2\nu-2) \cdot P^{\nu, \rho}(x) \quad (13)$$

$$D_x Q^{\nu-1, \rho+1}(x) = -\frac{1}{2} \cdot Q^{\nu, \rho}(x); \quad (14)$$

nous aurons ce troisième théorème général:

La dérivée $D_x K^{\nu-1, \rho+1}(x)$ est une fonction métasphérique du paramètre ν et de l'indice ρ .

Appliquons maintenant l'équation différentielle § 1, (5), nous aurons, en vertu de (13), (14), ces deux autres formules:

$$D_x [(1-x^2)^{\nu+\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu+1, \rho-1}(x)] = -\frac{\rho(\rho+2\nu)}{2\nu} (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu, \rho}(x) \quad (15)$$

$$D_x [(1-x^2)^{\nu+\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu+1, \rho-1}(x)] = 2\rho(\rho+2\nu) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu, \rho}(x); \quad (16)$$

mettons ensuite dans (15), (16) $\nu+1$ au lieu de ν et $\rho-1$ au lieu de ρ , puis différencions par rapport à x et ainsi de suite, la conclusion ordinaire de $p-1$ à p donnera les formules plus générales:

$$D_x^p [(1-x^2)^{\nu+p-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu+p, \rho-p}(x)] = \frac{(-1)^p \Gamma(\rho+1) \Gamma(\nu) \Gamma(\rho+2\nu+p)}{2^p \Gamma(\rho-p+1) \Gamma(\nu+p) \Gamma(\rho+2\nu)} \cdot \frac{P^{\nu, \rho}(x)}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}-\nu}} \quad (17)$$

$$D_x^p [(1-x^2)^{\nu+p-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu+p, \rho-p}(x)] = \frac{2^p \Gamma(\rho+1) \Gamma(\rho+2\nu+p)}{\Gamma(\rho+2\nu) \Gamma(\rho-p+1)} \cdot \frac{Q^{\nu, \rho}(x)}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}-\nu}}, \quad (18)$$

où p désigne un positif entier.

Il est évident que les formules (17), (18) se présentent sous cette autre forme aussi:

$$P^{\nu, \rho}(x) = \frac{(-1)^p \Gamma(\rho+p+1) \Gamma(\rho+2\nu) \Gamma(\nu-p)}{2^p \Gamma(\rho+1) \Gamma(\rho+2\nu-p) \Gamma(\nu)} \cdot \frac{D_x^{-p} [(1-x^2)^{\nu+p-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu-p, \rho+p}(x)]}{(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}}} \quad (19)$$

$$Q^{\nu, \rho}(x) = \frac{2^p \Gamma(\rho+p+1) \Gamma(\rho+2\nu)}{\Gamma(\rho+2\nu-p) \Gamma(\rho+1)} \cdot \frac{D_x^{-p} [(1-x^2)^{\nu+p-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu-p, \rho+p}(x)]}{(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}}}, \quad (20)$$

où il faut déterminer convenablement les constantes d'intégration.

§ 6. Autres propriétés fondamentales de $K^{\nu, \rho}(x)$.

Il nous semble utile de réunir dans un paragraphe particulier les formules fondamentales qui contiennent des fonctions métasphériques aux paramètres ν et $\nu \pm 1$ et aux indices ρ et $\rho \pm 1$.

Étudions d'abord la variation de l'indice, nous aurons en premier lieu ces trois formules du § 1:

$$(1-x^2) D_x K^{\nu, \rho}(x) = (\rho+2\nu) x K^{\nu, \rho}(x) - (\rho+1) K^{\nu, \rho+1}(x) \quad (1)$$

$$(1-x^2) D_x K^{\nu, \rho}(x) = -\rho x K^{\nu, \rho}(x) + (\rho+2\nu-1) K^{\nu, \rho-1}(x) \quad (2)$$

$$2(\rho+\nu) x K^{\nu, \rho}(x) = (\rho+1) K^{\nu, \rho+1}(x) + (\rho+2\nu-1) K^{\nu, \rho-1}(x). \quad (3)$$

Différencions maintenant par rapport à x la formule (1), puis éliminons, à l'aide de § 1, (4), la fonction $D_x^2 K^{\nu, \rho}(x)$, un simple calcul donnera cette nouvelle formule fondamentale:

$$(\rho+2\nu) K^{\nu, \rho}(x) = D_x K^{\nu, \rho+1}(x) - x D_x K^{\nu, \rho}(x). \quad (4)$$

Différencions ensuite par rapport à x la formule (3), puis éliminons, à l'aide de (4), la fonction $D_x K^{\nu, \rho}(x)$, il résulte:

$$2(\rho+\nu) K^{\nu, \rho}(x) = D_x K^{\nu, \rho+1}(x) - D_x K^{\nu, \rho-1}(x), \quad (5)$$

d'où, en éliminant, à l'aide de (4), la fonction $K^{\nu, \rho}(x)$, cette autre formule:

$$2(\rho + \nu)x D_x K^{\nu, \rho}(x) = \rho D_x K^{\nu, \rho+1}(x) + (\rho + 2\nu) D_x K^{\nu, \rho-1}(x). \quad (6)$$

Multiplions enfin par 2 les deux membres de (4), il résulte, en vertu de (5)

$$2\nu K^{\nu, \rho}(x) = D_x K^{\nu, \rho+1}(x) - 2x D_x K^{\nu, \rho}(x) + D_x K^{\nu, \rho-1}(x), \quad (7)$$

tandis qu'une soustraction des deux formules (4) et (5) donnera immédiatement:

$$\rho K^{\nu, \rho}(x) = x D_x K^{\nu, \rho}(x) - D_x K^{\nu, \rho-1}(x). \quad (8)$$

Il est digne de remarque que les 8 formules que nous venons de développer sont applicables à une fonction métasphérique quelconque, ce qui n'a pas lieu pour les formules analogues concernant la variation du paramètre ν .

En effet, dans le § 5 nous avons déduit ces deux formules, formellement différentes:

$$D_x P^{\nu, \rho}(x) = 2\nu \cdot P^{\nu+1, \rho-1}(x) \quad (9)$$

$$D_x Q^{\nu, \rho}(x) = -\frac{1}{2} \cdot Q^{\nu+1, \rho-1}(x). \quad (10)$$

Combinons maintenant la formule (9) avec (5), (7), (8), nous aurons respectivement:

$$(\rho + \nu) P^{\nu, \rho}(x) = \nu (P^{\nu+1, \rho}(x) - P^{\nu+1, \rho-2}(x)) \quad (11)$$

$$P^{\nu, \rho}(x) = P^{\nu+1, \rho}(x) - 2x P^{\nu+1, \rho-1}(x) + P^{\nu+1, \rho-2}(x) \quad (12)$$

$$(\rho + 1) P^{\nu, \rho}(x) = 2\nu (x P^{\nu+1, \rho}(x) - P^{\nu+1, \rho-1}(x)) \quad (13)$$

tandis que la formule (10) donnera de la même manière ces formules analogues:

$$4(\rho + \nu) Q^{\nu, \rho}(x) = Q^{\nu+1, \rho-2}(x) - Q^{\nu+1, \rho}(x) \quad (14)$$

$$-4\nu Q^{\nu, \rho}(x) = Q^{\nu+1, \rho}(x) - 2x Q^{\nu+1, \rho-1}(x) + Q^{\nu+1, \rho-2}(x) \quad (15)$$

$$(\rho + 1) Q^{\nu, \rho}(x) = Q^{\nu+1, \rho-1}(x) - x Q^{\nu+1, \rho}(x). \quad (16)$$

§ 7. Les valeurs numériques $P^{\nu, \rho}(\pm 1)$ et $Q^{\nu, \rho}(\pm 1)$.

Pour étudier les deux points critiques $x = \pm 1$ d'une fonction métasphérique nous avons tout d'abord à considérer les valeurs numériques $P^{\nu, \rho}(\pm 1)$ et $Q^{\nu, \rho}(\pm 1)$.

A cet effet, prenons pour point de départ la formule de GAUSS:

$$F(a, \beta, \gamma, 1) = \frac{\Gamma(\gamma) \Gamma(\gamma - a - \beta)}{\Gamma(\gamma - a) \Gamma(\gamma - \beta)}, \quad \Re(\gamma - a - \beta) > 0, \quad (1)$$

il résulte, en vertu de § 2, (11), (12), ces deux expressions:

$$P^{\nu, \rho}(1) = \frac{\Gamma(\nu + \rho) 2^\rho}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho + 1)} \cdot \frac{\Gamma(1 - \nu - \rho) \Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right)}{\Gamma\left(1 - \nu - \frac{\rho}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1 - \rho}{2} - \nu\right)} \quad (2)$$

$$Q^{\nu, \rho}(1) = \frac{V\pi \Gamma(\rho+2\nu)}{2^{\rho+1}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\nu\right)}{\Gamma\left(\frac{\rho+1}{2}\right) \Gamma\left(1+\frac{\rho}{2}\right)}, \quad (3)$$

ou bien, en appliquant des formules fondamentales très connues concernant la fonction gamma :

$$P^{\nu, \rho}(1) = \frac{\Gamma(\rho+2\nu) \sin \pi(\rho+2\nu)}{2\Gamma(2\nu) \Gamma(\rho+1) \cos \nu\pi \sin \pi(\rho+\nu)} \quad (4)$$

$$Q^{\nu, \rho}(1) = \frac{\Gamma(\rho+2\nu) \Gamma\left(\frac{1}{2}-\nu\right)}{2\Gamma(\rho+1)}, \quad (5)$$

formules qui sont valables, pourvu que $\Re(\nu) < \frac{1}{2}$.

Dans les quatre dernières formules que nous venons de développer nous avons posé $1 = e^0$; mettons ensuite dans § 2, (11), (12) $-1 = e^{\pm \pi i}$, nous aurons respectivement :

$$P^{\nu, \rho}(-1) = e^{\pm \rho \pi i} \cdot P^{\nu, \rho}(x), \quad Q^{\nu, \rho}(-1) = e^{\mp(\rho+2\nu)\pi i} \cdot Q^{\nu, \rho}(1). \quad (6)$$

Quant à la portée des formules numériques ainsi obtenues, supposons $|x| > 1$, puis faisons converger x à ± 1 en suivant un chemin situé à l'extérieur du cercle $|x| = 1$ et n'étant pas tangent au cercle susdit dans les points $x = \pm 1$, le théorème d'ABEL montre que les formules en question sont vraies dans ce cas.

Appliquons maintenant la formule intégrale très connue

$$\begin{aligned} & \int_0^1 (1-t^2 x^2)^{-\nu-\rho-\frac{1}{2}} (1-t)^{\rho} t^{\rho+2\nu-1} dt = \\ &= \frac{\Gamma(\rho+1) \Gamma(2\nu+\rho) V\pi 2^{-2\nu-2\rho}}{\Gamma(\nu+\rho+1) \Gamma\left(\nu+\rho+\frac{1}{2}\right)} \cdot F\left(\frac{\rho}{2}+\nu, \frac{\rho+1}{2}+\nu, \nu+\rho+1, x^2\right) \end{aligned}$$

qui est valable, pourvu que $|x| < 1$, $\Re(\rho) > -1$, $\Re(\rho+2\nu) > 0$, puis mettons dans cette formule $1 : x$ au lieu de x et $1 : t$ au lieu de t , il résulte cette autre formule intégrale :

$$Q^{\nu, \rho}(x) = 2^{2\nu+\rho-1} \cdot \Gamma\left(\rho+\nu+\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{x^{\rho+1}}{\Gamma(\rho+1)} \cdot \int_1^\infty (t^2 x^2 - 1)^{-\nu-\rho-\frac{1}{2}} (t-1)^{\rho} dt, \quad (7)$$

qui est applicable pourvu que $\Re(\rho) > -1$, $\Re(\rho+2\nu) > 0$, tandis que x ne doit pas être égal à une quantité réelle, telle que $-1 < x < +1$; dans ce cas il faut admettre encore $\Re(\nu+\rho) < \frac{1}{2}$, tandis que l'hypothèse $x = \pm 1$ exige $\Re(\nu) < \frac{1}{2}$.

Cela posé, l'invariant § 5, (2) donnera la proposition suivante, essentielle pour ce qui suit :

Supposons $\Re(\nu) < \frac{1}{2}$, les cinq formules de (2) à (6) sont valables si nous faisons converger, d'une façon quelconque (sans entourer les points critiques), la variable x aux points $x = \pm 1$.

Or, ce résultat connu, il est très facile de démontrer cet autre théorème concernant la force d'infinité des deux points critiques susdits :

Supposons $\Re(\nu) > -\frac{1}{2}$, tandis que σ désigne une quantité positive plus petite que l'unité, les deux fonctions

$$(1-x^2)^{\nu+\sigma-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu,\rho}(x), \quad (1-x^2)^{\nu+\sigma-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu,\rho}(x) \quad (8)$$

deviendront égales à zéro si nous faisons converger, d'une façon quelconque, la variable x aux points critiques $x = \pm 1$.

Dans le cas particulier où $\frac{1}{2} > \Re(\nu) > -\frac{1}{2}$, notre théorème susdit est une conséquence immédiate des formules (4), (5) et (6). Posons ensuite dans § 5, (17), (18) $\nu - p$ au lieu de p et $\rho + p$ au lieu de ρ , nous aurons:

$$(1-x^2)^p \cdot D_x^p [(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} P^{\nu,\rho}(x)] = A \cdot (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu-p, \rho+p}(x) \quad (9)$$

$$(1-x^2)^p \cdot D_x^p [(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} Q^{\nu,\rho}(x)] = A_1 \cdot (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu-p, \rho+p}(x), \quad (10)$$

où A et A_1 sont des constantes par rapport à x , tandis que p est un positif entier quelconque.

Supposons maintenant $p + \frac{1}{2} > \Re(\nu) > -\frac{1}{2}$, nous savons que les seconds membres de (9) et (10) possèdent la propriété susdite, de sorte qu'un théorème fondamental très connue¹⁾ nous conduira immédiatement au but.

Il est évident que le théorème que nous venons de démontrer peut être donné aussi sous cette autre forme:

Supposons que la fonction $f(x)$ soit intégrable de $x = -1$ à $x = +1$ et que les valeurs numériques $f(\pm 1)$ soient finies (ou infiniment grandes d'un ordre infiniment petit), les deux intégrales définies

$$\int_{-1}^{+1} f(x) P^{\nu,\rho}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx, \quad \int_{-1}^{+1} f(x) Q^{\nu,\rho}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx \quad (11)$$

ont un sens, pourvu que $\Re(\nu) > -\frac{1}{2}$.

Mentionnons encore ici que les définitions mêmes des fonctions P et Q donnent immédiatement ces deux valeurs limites:

$$\lim_{|x|=\infty} (x^{-\rho} \cdot P^{\nu,\rho}(x)) = \frac{2^\rho \Gamma(\nu+\rho)}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+1)} \quad (12)$$

$$\lim_{|x|=\infty} (x^{\rho+2\nu} \cdot Q^{\nu,\rho}(x)) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\rho+2\nu)}{2^{\rho+1} \cdot \Gamma(\nu+\rho+1)}. \quad (13)$$

§ 8. Nature analytique des trois points critiques $x = \pm 1$ et $x = \infty$.

Pour étudier la nature analytique des trois points critiques d'une fonction métaphérique nous avons tout d'abord à introduire quelques significations commodes.

A cet effet, supposons que $x = a$ soit un point critique isolé de la fonction $f(x)$, nous désignons par $\mathfrak{D}(a)f(x)$ et $\mathfrak{Z}(a)f(x)$ ce que deviendra la fonction $f(x)$

¹⁾ U. DINI: Grundlagen für eine Theorie der Funktionen einer reellen veränderlichen Grösse, p. 101. Leipzig 1892.

si nous faisons tourner une seule fois, respectivement dans le sens direct et dans le sens indirect, la variable x autour du point critique $x = a$.

Ces significations adoptées, il est très facile d'étudier la singularité du point critique $x = \infty$.

En effet, prenons pour point de départ les définitions § 2, (11), (12), nous aurons immédiatement;

$$\mathfrak{D}(\infty) P^{\nu, \rho}(x) = e^{-2\rho\pi i} \cdot P^{\nu, \rho}(x), \quad \mathfrak{D}(\infty) Q^{\nu, \rho}(x) = e^{(2\rho+4\nu)\pi i} \cdot Q^{\nu, \rho}(x) \quad (1)$$

$$\mathfrak{S}(\infty) P^{\nu, \rho}(x) = e^{2\rho\pi i} \cdot P^{\nu, \rho}(x), \quad \mathfrak{S}(\infty) Q^{\nu, \rho}(x) = e^{-(2\rho+4\nu)\pi i} \cdot Q^{\nu, \rho}(x). \quad (2)$$

Quant aux deux autres points critiques $x = \pm 1$, supposons d'abord $|x| < 1$, nous aurons, en vertu des formules du § 2, des identités de cette forme:

$$P^{\nu, \rho}(x) = A \cdot y_1 + Bx \cdot y_2 \quad (3)$$

$$Q^{\nu, \rho}(x) = A_1 \cdot y_1 + B_1 x \cdot y_2, \quad (4)$$

où nous avons posé pour abréger:

$$y_1 = F\left(-\frac{\rho}{2}, \nu + \frac{\rho}{2}, \frac{1}{2}, x^2\right) \quad (5)$$

$$y_2 = F\left(\frac{1-\rho}{2}, \nu + \frac{1+\rho}{2}, \frac{3}{2}, x^2\right), \quad (6)$$

tandis que les quatre coefficients A et B sont indépendants de x .

Pour déterminer maintenant les quatre coefficients susdits, mettons dans (3), (4) $x = 1 = e^0$ et $x = -1 = e^{\pm\pi i}$, nous aurons deux systèmes de valeurs différentes pour A , B , A_1 et B_1 .

Posons pour abréger:

$$a = \frac{V\pi \Gamma\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)}{2^{1-2\nu} \Gamma\left(\frac{\rho}{2} + 1\right)}, \quad a_1 = \frac{\Gamma\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right) \cos \frac{\rho\pi}{2} \sin \pi\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)}{\Gamma(\nu) \Gamma\left(1 + \frac{\rho}{2}\right) \sin \pi(\nu + \rho)}$$

$$b = \frac{V\pi \Gamma\left(\nu + \frac{\rho+1}{2}\right)}{2^{1-2\nu} \Gamma\left(\frac{\rho+1}{2}\right)}, \quad b_1 = \frac{2\Gamma\left(\nu + \frac{\rho+1}{2}\right) \sin \frac{\rho\pi}{2} \cos \pi\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)}{\Gamma(\nu) \Gamma\left(1 + \frac{\rho}{2}\right) \sin \pi(\nu + \rho)},$$

puis désignons par P_1 et Q_1 les valeurs obtenues pour P et Q en allant du point T , situé à l'extérieur du cercle $|x| = 1$, au point U situé en l'intérieur du cercle susdit, en suivant un chemin continu TVU qui n'entoure aucun des points critiques $x = \pm 1$ et $x = \infty$. Nous déterminons le chemin, inconnu pour l'instant, TVU de sorte que les valeurs fonctionnelles P_1 et Q_1 correspondent à l'hypothèse $x = -1 = e^{+\pi i}$, ce qui donnera

$$e^{\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)\pi i} \cdot Q_1^{\nu, \rho}(x) = a y_1 - i b x y_2 \quad (7)$$

$$e^{-\frac{\rho\pi i}{2}} \cdot P_1^{\nu, \rho}(x) = a_1 y_1 - i b_1 x y_2. \quad (8)$$

Désignons ensuite par P_2 et Q_2 les valeurs de P et Q obtenues si nous allons de T à U en suivant un chemin continu TZU , tel que le chemin fermé et continu

$TVUZT$ entoure une seul fois le point critique $x = +1$, les valeurs P_2 et Q_2 correspondent à l'hypothèse $x = -1 = e^{-\pi i}$, de sorte que nous obtenons ces deux autres formules:

$$e^{-\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)\pi i} \cdot Q_2^{\nu, \rho}(x) = ay_1 + ibxy_2 \quad (9)$$

$$e^{\frac{\rho\pi i}{2}} \cdot P_2^{\nu, \rho}(x) = a_1y_1 + ib_1xy_2. \quad (10)$$

Cela posé, il est évident que les deux groupes de formules que nous venons de développer nous donnent le prolongement analytique de P et Q , pourvu que $|x| < 1$, mais inversement de y_1 et y_2 et par conséquent aussi pour M et N dans le cas où $|x| > 1$.

Prenons ensuite pour point de départ les deux formules (9) et (10), puis faisons parcourir le chemin UZT à la variable x , les deux valeurs fonctionnelles P_2 et Q_2 deviendront précisément P et Q , tandis que nous obtenons pour y_1 et y_2 les valeurs Y_1 et Y_2 qui s'expriment comme fonctions linéaires et homogènes de P et Q , à l'aide des équations ainsi obtenues de (9) et (10); nous aurons:

$$D \cdot Y_1 = b_1Q - bP \quad (11)$$

$$D \cdot ixy_2 = -a_1Q + aP, \quad (12)$$

où nous avons posé pour abrégé

$$D = ab_1 - a_1b. \quad (13)$$

Revenons maintenant aux équations (7), (8), puis faisons-y parcourir le chemin UZT à la variable x , ce qui donnera pour P_1 et Q_1 les fonctions P et Q soumises à une seule des opérations $\mathfrak{D}(+1)$ ou $\mathfrak{S}(+1)$, tandis que y_1 et y_2 deviendront respectivement Y_1 et Y_2 . Désignons par (P) et (Q) les valeurs fonctionnelles obtenues de P_1 et Q_1 , il résulte, en vertu de (11), (12), deux identités de cette forme:

$$D \cdot (Q) = (ab_1 + a_1b) e^{-(\rho+2\nu)\pi i} \cdot Q - 2ab e^{-\nu\pi i} \cdot P \quad (15)$$

$$D \cdot (P) = -(ab_1 + a_1b) e^{\rho\pi i} \cdot P + 2a_1b_1 e^{-\nu\pi i} \cdot Q. \quad (16)$$

Cela posé, introduisons dans le déterminant § 3, (10) les expressions (15), (16), nous aurons:

$$(Q) = \mathfrak{D}(+1) Q, \quad (P) = \mathfrak{D}(+1) P;$$

c'est-à-dire que le chemin fermé $TVUZT$ entoure dans le sens direct le point critique $x = +1$, ce qui donnera finalement:

$$\left. \begin{aligned} & \mathfrak{D}(+1) Q^{\nu, \rho}(x) = \\ & = \left(2^{2\nu-1} \sqrt{\pi} I'(\nu) e^{-\nu\pi i} \cdot P^{\nu, \rho}(x) - e^{-(\rho+2\nu)\pi i} \cdot Q^{\nu, \rho}(x) \right) \cdot \frac{\sin \pi(\nu+\rho)}{\sin \nu\pi} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} & \mathfrak{D}(+1) P^{\nu, \rho}(x) = \\ & = \left(e^{\rho\pi i} \cdot P^{\nu, \rho}(x) - \frac{\sin \pi\rho \cdot \sin \pi(\rho+2\nu) e^{-\nu\pi i}}{2^{2\nu-1} \sqrt{\pi} I'(\nu) \sin^2 \pi(\nu+\rho)} \cdot Q^{\nu, \rho}(x) \right) \cdot \frac{\sin \pi(\nu+\rho)}{\sin \nu\pi} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Pour effectuer l'opération $\Im(+1)$ nous avons seulement à changer dans (17), (18) le signe de i , ce qui s'ensuit immédiatement des deux groupes de formules (7), (8) et (9), (10).

Quant au troisième point critique $x = -1$, nous aurons:

$$\mathfrak{D}(-1) Q^{\nu, \rho}(x) = \mathfrak{S}(\infty) \mathfrak{S}(+1) Q^{\nu, \rho}(x)$$

$$\mathfrak{S}(-1) Q^{\nu, \rho}(x) = \mathfrak{D}(\infty) \mathfrak{D}(+1) Q^{\nu, \rho}(x)$$

et deux formules analogues pour $P^{\nu, \rho}(x)$, d'où, en vertu de (1), (2) et (17), (18), ces deux autres formules:

$$\mathfrak{D}(-1) Q^{\nu, \rho}(x) = \left. \begin{aligned} &= (2^{2\nu-1} \sqrt{\pi} \Gamma(\nu) e^{-(2\rho+3\nu)\pi i} \cdot P^{\nu, \rho}(x) - e^{-(\rho+2\nu)\pi i} Q^{\nu, \rho}(x)) \cdot \frac{\sin \pi(\nu+\rho)}{\sin \nu \pi} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$$\mathfrak{S}(-1) P^{\nu, \rho}(x) = \left. \begin{aligned} &= \left(e^{\rho \pi i} \cdot P^{\nu, \rho}(x) - \frac{\sin \pi \rho \cdot \sin \pi(\rho+2\nu) e^{(2\rho+\nu)\pi i}}{2^{2\nu-1} \sqrt{\pi} \Gamma(\nu) \sin^2 \pi(\nu+\rho)} \cdot Q^{\nu, \rho}(x) \right) \cdot \frac{\sin \pi(\nu+\rho)}{\sin \nu \pi} \end{aligned} \right\}, \quad (20)$$

tandis que l'opération $\mathfrak{S}(-1)$ nous conduira à des expressions obtenues des seconds membres de (19), (20) en y changeant le signe de i .

Il est évident que les formules que nous venons de développer dans les paragraphes 7 et 8 nous donnent la connaissance parfaite d'une fonction métasphérique considérée comme fonction de l'argument x .

Mettons encore dans (7), (8) ou dans (9), (10) $x = 0$, nous aurons ces autres valeurs numériques

$$P^{\nu, \rho}(0) = \frac{\Gamma\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right) \cos \frac{\rho\pi}{2} \sin \pi\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)}{\Gamma(\nu) \Gamma\left(1 + \frac{\rho}{2}\right) \sin \pi(\nu+\rho)} \cdot e^{(2p+1)\frac{\rho\pi i}{2}} \quad (21)$$

$$Q^{\nu, \rho}(0) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right) 2^{2\nu-2}}{\Gamma\left(1 + \frac{\rho}{2}\right)} \cdot e^{-(2p+1)\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)\pi i}, \quad (22)$$

où p désigne un nombre entier quelconque.

Supposons $\nu = \frac{1}{2}$ et $\rho = n$, où n désigne un nombre entier, le point $x = \infty$ n'est pas un point de ramification de la fonction métasphérique correspondante. Dans ce cas particulier HEINE¹⁾ fait uniforme la fonction Q à l'aide d'une coupure de $+1$ à -1 , procédé qui n'est pas légitime comme l'a remarqué STIELTJES²⁾.

¹⁾ Handbuch der Kugelfunktionen, t. I, p. 126; Berlin 1878.

²⁾ Annales de Toulouse, t. 4; 1890.

§ 9. Les fonctions adjointes $P_{\sigma}^{\nu, \rho}(x)$ et $Q_{\sigma}^{\nu, \rho}(x)$.

Dans plusieurs applications des fonctions métrasphériques nous avons besoin des *fonctions métrasphériques adjointes*, savoir les fonctions

$$P_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma(\nu + \sigma) \Gamma(\rho - \sigma + 1)}{2^{\rho - \sigma} \cdot \Gamma(\rho + \nu)} \cdot (x^2 - 1)^{\frac{\sigma}{2}} \cdot P^{\nu + \sigma, \rho - \sigma}(x) \quad (1)$$

$$Q_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) = \frac{2^{\rho - \sigma - 1} \Gamma(\nu + \rho + 1)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\rho + \sigma + 2\nu)} \cdot (x^2 - 1)^{\frac{\sigma}{2}} \cdot Q^{\nu + \sigma, \rho - \sigma}(x) \quad (2)$$

ou bien sous la forme des séries hypergéométriques

$$P_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) = x^{\rho - \sigma} \cdot (x^2 - 1)^{\frac{\sigma}{2}} \cdot F\left(\frac{\sigma - \rho}{2}, \frac{\sigma - \rho + 1}{2}, 1 - \rho - \nu, \frac{1}{x^2}\right) \quad (3)$$

$$Q_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) = x^{-\rho - \sigma - 2\nu} \cdot (x^2 - 1)^{\frac{\sigma}{2}} \cdot F\left(\nu + \frac{\rho - \sigma}{2}, \nu + \frac{\rho - \sigma + 1}{2}, 1 + \nu + \rho, \frac{1}{x^2}\right). \quad (4)$$

Or, les définitions (1), (2) adoptées, nous obtenons immédiatement, en vertu des formules invariantes § 5, (11), (12), ces deux identités analogues, mais beaucoup plus simples

$$P_{-\sigma}^{1-\nu, \rho-1+2\nu}(x) = (x^2 - 1)^{\nu - \frac{1}{2}} \cdot P_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) \quad (5)$$

$$Q_{-\sigma}^{1-\nu, \rho-1+2\nu}(x) = (x^2 - 1)^{\nu - \frac{1}{2}} \cdot Q_{\sigma}^{\nu, \rho}(x), \quad (6)$$

formules qui se présentent sous une forme très élégante dans le cas particuliers $\nu = \frac{1}{2}$.

Il est évident que nos deux fonctions adjointes doivent satisfaire à une équation différentielle linéaire et homogène du second ordre.

En effet, mettons dans § 1, (4) $\nu + \sigma$ et $\rho - \sigma$ au lieu de ν et ρ , il résulte

$$(1 - x^2) y^{(2)} - (1 + 2\nu + 2\sigma) x y^{(1)} + (\rho - \sigma)(\rho + \sigma + 2\nu) y = 0,$$

d'où, en posant

$$y = (x^2 - 1)^{\frac{\sigma}{2}} \cdot z$$

et après un simple calcul l'équation différentielle cherchée

$$(1 - x^2) z^{(2)} - (1 + 2\nu) x z^{(1)} + \left[\rho(\rho + 2\nu) - \frac{\sigma(\sigma + 2\nu - 1)}{1 - x^2} \right] \cdot z = 0 \quad (7)$$

qui admet comme intégrales particulières les deux fonctions adjointes P_{σ} et Q_{σ} .

Dans les deux cas particuliers $\sigma = 0$ et $\sigma = 1 - 2\nu$, notre équation (7) deviendra identique à § 1, (4), ce qui s'accorde bien pour $\sigma = 0$ avec les définitions (1), (2) elles-mêmes, et pour $\sigma = 1 - 2\nu$, avec les formules invariantes § 5, (11), (12).

Quant aux déterminants fonctionnels

$$\mathcal{J}_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) = \begin{vmatrix} P_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) & D_x P_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) \\ Q_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) & D_x Q_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) \end{vmatrix},$$

un simple calcul donnera:

$$J_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma(\nu + \sigma) \Gamma(1 + \rho - \sigma) \cdot (\nu + \rho)}{2V\pi \cdot \Gamma(\rho + \sigma + 2\nu)} \cdot (x^2 - 1)^{\sigma} \cdot J^{\nu + \rho, \rho - \sigma}(x),$$

d'où, en vertu de § 3, (9):

$$J_{\sigma}^{\nu, \rho}(x) = -\frac{\nu + \rho}{2} \cdot (x^2 - 1)^{\nu - \frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Supposons maintenant que l'indice σ soit égal à un positif entier p , les définitions (1), (2) donnent immédiatement, en vertu de § 5, (9), (10):

$$P_p^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho - p + 1)}{2^p \Gamma(\rho + \nu)} \cdot (x^2 - 1)^{\frac{p}{2}} \cdot D_x^p P^{\nu, \rho}(x) \quad (9)$$

$$Q_p^{\nu, \rho}(x) = \frac{(-1)^p 2^{\rho+1} \Gamma(\nu + \rho + 1)}{V\pi \Gamma(\rho + 2\nu + p)} \cdot (x^2 - 1)^{\frac{p}{2}} \cdot D_x^p Q^{\nu, \rho}(x), \quad (10)$$

tandis que les formules § 5, (19), (20) donnent ces deux autres expressions:

$$P_p^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma(\rho + 1) \Gamma(\nu) \Gamma(\rho + 2\nu + p)}{2^p \Gamma(\nu + \rho) \Gamma(\rho + 2\nu)} \cdot \frac{D_x^{-p} [(x^2 - 1)^{\nu - \frac{1}{2}} \cdot P^{\nu, \rho}(x)]}{(x^2 - 1)^{\nu + \frac{p-1}{2}}} \quad (11)$$

$$Q_p^{\nu, \rho}(x) = \frac{(-1)^p 2^{\rho+1} \Gamma(\rho + 1) \Gamma(\nu + \rho + 1)}{V\pi \Gamma(\rho + 2\nu) \Gamma(\rho - p + 1)} \cdot \frac{D_x^{-p} [(x^2 - 1)^{\nu - \frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu, \rho}(x)]}{(x^2 - 1)^{\nu + \frac{p-1}{2}}}, \quad (12)$$

ce qui s'accorde bien avec les identités (5), (6).

CHAPITRE II.

Transformations de l'argument de $K^{\nu, \rho}(x)$.

§ 10. Équation différentielle obtenue pour $x^{\sigma} \cdot K^{\nu, \rho}(x)$.

Dans plusieurs applications des fonctions métophériques nous avons besoin de connaître l'équation différentielle tirée de § 1, (4) pour la fonction

$$z = x^{\sigma} \cdot K^{\nu, \rho}(x) = x^{\sigma} \cdot y. \quad (1)$$

A cet effet, écrivons sous cette forme

$$y = x^{-\sigma} \cdot z$$

la définition (1), il résulte immédiatement:

$$\left. \begin{aligned} x^{\sigma} \cdot y^{(1)} &= z^{(1)} - \frac{\sigma}{x} \cdot z \\ x^{\sigma} \cdot y^{(2)} &= z^{(2)} - \frac{2\sigma}{x} \cdot z^{(1)} + \frac{\sigma(\sigma+1)}{x^2} \cdot z, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ce qui donnera, en vertu de § 1, (4) pour la fonction (1) cette équation différentielle

$$x^2(1-x^2)z^{(2)} - [2\sigma + (1+2\nu-2\sigma)x^2]xz^{(1)} + [\sigma(\sigma+1) + (\rho+\sigma)(\rho+2\nu-\sigma)x^2]z = 0. \quad (3)$$

Appliquons ensuite les formules différentielles § 1, (6), nous obtenons, en vertu de (3), cette autre équation:

$$x^2(x^2-1)y^{(2)} + [(2+2\sigma)x^2 + (2\nu-2\sigma-1)]xy^{(1)} + [\sigma(\sigma+1)x^2 + (\rho+\sigma)(\rho+2\nu-\sigma)]y = 0 \quad (4)$$

qui admet comme intégrale la fonction

$$y = x^{-\sigma} \cdot K^{\nu, \rho} \left(\frac{1}{x} \right). \quad (5)$$

Nous avons à considérer séparément les trois cas particuliers suivants de nos équations (3) et (4):

1°. $\sigma = -1$; nous aurons pour les fonctions

$$y = \frac{1}{x} \cdot K^{\nu, \rho}(x), \quad z = x \cdot K^{\nu, \rho} \left(\frac{1}{x} \right) \quad (6)$$

ces deux équations différentielles:

$$x(1-x^2)y^{(2)} + (2 + (3-2\nu)x^2)y^{(1)} + (\rho-1)(\rho+1+2\nu)xy = 0. \quad (7)$$

$$x^2(x^2-1)z^{(2)} + (1+2\nu)xz^{(1)} + (\rho-1)(\rho+1+2\nu)z = 0. \quad (8)$$

2°. $\sigma = -\rho$; nous verrons que les équations différentielles

$$x^2(1-x^2)y^{(2)} + (2\rho - (1+2\nu+2\rho)x^2)xy^{(1)} + \rho(\rho-1)y = 0 \quad (9)$$

$$x(x^2-1)z^{(2)} + [(2\nu+2\rho-1) + (2-2\rho)x^2]z^{(1)} + \rho(\rho-1)xz = 0 \quad (10)$$

admettent comme intégrales

$$y = x^{-\rho} \cdot K^{\nu, \rho}(x), \quad z = x^{\rho} \cdot K^{\nu, \rho} \left(\frac{1}{x} \right). \quad (11)$$

3°. $\sigma = \rho + 2\nu$; nous trouvons pour les fonctions

$$y = x^{\rho+2\nu} \cdot K^{\nu, \rho}(x), \quad z = x^{-\rho-2\nu} \cdot K^{\nu, \rho} \left(\frac{1}{x} \right) \quad (12)$$

ces équations différentielles:

$$x^2(1-x^2)y^{(2)} - (2\rho+4\nu+(1-2\nu-2\rho)x^2)xy^{(1)} + (\rho+2\nu)(\rho+2\nu+1)y = 0 \quad (13)$$

$$x^2(x^2-1)z^{(2)} + [(2+2\nu+2\rho)x^2 - (2\nu+2\rho+1)]z^{(1)} + (\rho+2\nu)(\rho+2\nu+1)xz = 0. \quad (14)$$

§ 11. Développements de $K^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2})$.

Revenons maintenant à l'équation différentielle § 1, (4), nous aurons pour la fonction

$$F(\sqrt{1+x^2}) = K^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2})$$

cette équation analogue:

$$\frac{x^2}{1+x^2} \cdot F^{(2)}(\sqrt{1+x^2}) - \frac{1+2\nu}{\sqrt{1+x^2}} \cdot F^{(1)}(\sqrt{1+x^2}) + \frac{\rho(\rho+2\nu)}{1+x^2} F(\sqrt{1+x^2}) = 0; \quad (1)$$

posons ensuite $y = F(\sqrt{1+x^2})$, nous aurons immédiatement :

$$\left. \begin{aligned} F^{(1)}(\sqrt{1+x^2}) &= \frac{\sqrt{1+x^2}}{x} \cdot \frac{dy}{dx} \\ F^{(2)}(\sqrt{1+x^2}) &= \frac{1+x^2}{x^2} \cdot \frac{d^2y}{dx^2} - \frac{1}{x^3} \cdot \frac{dy}{dx}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

d'où, en vertu de (1), cette équation nouvelle :

$$x(1+x^2)y^{(2)} + (2\nu + (1+2\nu)x^2)y^{(1)} - \rho(\rho+2\nu)x \cdot y = 0 \quad (3)$$

qui admet comme intégrale la fonction

$$y = K^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2}). \quad (4)$$

Intégrons maintenant à l'aide de la méthode expliquée dans le § 2 l'équation (3), nous trouvons comme intégrales particulières ces deux séries hypergéométriques :

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= F\left(-\frac{\rho}{2}, \nu + \frac{\rho}{2}, \nu + \frac{1}{2}, -x^2\right) \\ y_2 &= x^{1-2\nu} \cdot F\left(\frac{\rho+1}{2}, \frac{1-\rho}{2} - \nu, \frac{3}{2} - \nu, -x^2\right) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

où il faut admettre $|x| < 1$; c'est-à-dire que nous obtenons des identités de cette forme :

$$\left. \begin{aligned} P^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2}) &= ay_1 + by_2 \\ Q^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2}) &= a_1y_1 + b_1y_2, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

où les a et b sont des constantes par rapport à x qui se déterminent en mettant dans (6) $x = 0$ et $x = \pm i$.

Or, les développements (6) ne présentant qu'un intérêt assez médiocre, nous ne nous arrêtons pas à la détermination des constantes susdites.

Au contraire, nous avons à transformer l'équation différentielle (3) en y prenant $1 : x$ comme variable indépendante.

A cet effet, appliquons les formules différentielles § 1, (6), nous aurons cette autre équation :

$$x(1+x^2)z^{(2)} + (1-2\nu + (2-2\nu)x^2)z^{(1)} - \frac{\rho(\rho+2\nu)}{x} \cdot z = 0 \quad (7)$$

qui donnera pour $|x| > 1$ ces deux intégrales particulières :

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= x^\rho \cdot F\left(-\frac{\rho}{2}, -\nu - \frac{1+\rho}{2}, 1 - \nu - \rho, -\frac{1}{x^2}\right) \\ z_2 &= x^{-\rho-2\nu} \cdot F\left(\nu + \frac{\rho}{2}, \frac{\rho+1}{2}, 1 + \nu + \rho, -\frac{1}{x^2}\right) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

de l'équation (3).

Cela posé, nous aurons ces deux autres identités

$$Q^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2}) = az_1 + bz_2 \quad (9)$$

$$P^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2}) = a_1z_1 + b_1z_2; \quad (10)$$

or, une étude du point critique $x = \infty$ donnera immédiatement, en vertu de § 8, (1), (2): $a = b_1 = 0$. Pour déterminer les deux autres coefficients a_1 et b_1 multiplions par $x^{-\rho}$ et respectivement par $x^{\rho+2\nu}$ les deux formules (9), (10), puis mettons $|x| = \infty$, nous aurons finalement, en vertu de § 7, (12), (13):

$$P^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2}) = \frac{(2x)^\rho}{\Gamma(\nu)} \frac{\Gamma(\nu+\rho)}{\Gamma(\rho+1)} \cdot F\left(-\frac{\rho}{2}, -\nu-\frac{\rho+1}{2}, 1-\nu-\rho, -\frac{1}{x^2}\right) \quad (11)$$

$$Q^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2}) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\rho+2\nu)}{2^{\rho+1}} \frac{x^{-\rho-2\nu}}{\Gamma(\nu+\rho+1)} \cdot F\left(\frac{\rho+1}{2}, \nu+\frac{\rho}{2}, 1+\nu+\rho, -\frac{1}{x^2}\right). \quad (12)$$

Posons maintenant dans ces deux formules $y = \sqrt{1+x^2}$, ce qui donnera $x^2 = y^2 - 1$, nous aurons, en mettant de nouveau x au lieu de y , les développements suivants:

$$P^{\nu, \rho}(x) = \frac{2^\rho \Gamma(\nu+\rho)}{\Gamma(\nu)} \frac{(x^2-1)^{\frac{\rho}{2}}}{\Gamma(\rho+1)} \cdot F\left(-\frac{\rho}{2}, -\nu-\frac{\rho+1}{2}, 1-\nu-\rho, \frac{1}{1-x^2}\right) \quad (13)$$

$$Q^{\nu, \rho}(x) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\rho+2\nu)}{2^{\rho+1}} \frac{(x^2-1)^{-\nu-\frac{\rho}{2}}}{\Gamma(\nu+\rho+1)} \cdot F\left(\nu+\frac{\rho}{2}, \frac{\rho+1}{2}, 1+\nu+\rho, \frac{1}{1-x^2}\right) \quad (14)$$

qui sont valables, pourvu que $|1-x^2| > 1$; or, mettons $x = \xi + i\eta$, où ξ et η sont des quantités réelles, la condition susdite donnera

$$(\xi^2 + \eta^2)^2 - 2(\xi^2 - \eta^2) > 0; \quad (15)$$

c'est-à-dire que les séries en question sont convergentes à l'extérieur du lemniscat

$$(\xi^2 + \eta^2)^2 - 2(\xi^2 - \eta^2) = 0. \quad (16)$$

§ 12. Développement de $K^{\nu, \rho}\left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x}\right)$.

Prenons ensuite dans § 1, (4) $\frac{x}{2} + \frac{1}{2x}$ comme variable indépendante, un simple calcul donnera pour les dérivées de la fonction

$$y = F\left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x}\right)$$

des identités de cette forme:

$$F^{(1)}\left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x}\right) = \frac{2x^2}{x^2-1} \cdot \frac{dy}{dx}$$

$$F^{(2)}\left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x}\right) = \left(\frac{2x^2}{x^2-1}\right)^2 \cdot \frac{d^2y}{dx^2} - \frac{8x^3}{(x^2-1)^3} \cdot \frac{dy}{dx},$$

d'où il résulte pour la fonction

$$y = K^{\nu, \rho}\left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x}\right) \quad (1)$$

cette équation différentielle:

$$x^2(1-x^2)y^{(2)} - ((2\nu-1)x + (2\nu+1)x^3)y^{(1)} - \rho(\rho+2\nu)(1-x^2)y = 0 \quad (2)$$

qui admet comme intégrales particulières ces deux fonctions :

$$\begin{aligned} y_1 &= x^{-\rho} \cdot F(-\rho, \nu, 1-\nu-\rho, x^2) \\ y_2 &= x^{\rho+2\nu} \cdot F(\rho+2\nu, \nu, 1+\nu+\rho, x^2), \end{aligned}$$

définies pourvu que $|x| < 1$.

Cela posé, nous obtenons des identités de cette forme :

$$P^{\nu, \rho} \left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x} \right) = ay_1 + by_2 \quad (3)$$

$$Q^{\nu, \rho} \left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x} \right) = a_1y_1 + b_1y_2; \quad (4)$$

pour déterminer les constantes inconnues, faisons tourner autour du point singulier $x = \infty$ la variable x , nous aurons immédiatement $a_1 = b = 0$, tandis que les deux autres constantes se déterminent si nous multiplions respectivement par x^ρ et par $x^{-\rho-2\nu}$ les deux équations (3) et (4) et si nous posons ensuite $x = 0$.

Appliquons les formules § 7, (12), (13), nous aurons finalement

$$P^{\nu, \rho} \left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x} \right) = \frac{\Gamma(\nu+\rho)}{\Gamma(\rho+1)} \frac{x^{-\rho}}{\Gamma(\nu)} \cdot F(-\rho, \nu, 1-\nu-\rho, x^2), \quad (5)$$

$$Q^{\nu, \rho} \left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{1-2\nu}} \frac{\Gamma(\rho+2\nu)}{\Gamma(\nu+\rho+1)} x^{\rho+2\nu} \cdot F(\rho+2\nu, \nu, 1+\nu+\rho, x^2), \quad (6)$$

formules qui sont valables, pourvu que $|x| < 1$.

Or, remarquons que les fonctions qui figurent aux premiers membres de (5), (6) sont symétriques dans x et $1/x$, le cas $|x| > 1$ peut être traité immédiatement en posant simplement dans les formules en question $1/x$ au lieu de x .

Posons encore

$$\frac{\xi}{2} + \frac{1}{2\xi} = x, \quad \xi = x \pm \sqrt{x^2 - 1},$$

les formules (5) (6) s'écriront aussi sous cette autre forme :

$$P^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma(\nu+\rho)}{\Gamma(\nu)} \frac{\xi^\rho}{\Gamma(\rho+1)} \cdot F\left(-\rho, \nu, 1-\nu-\rho, \frac{1}{\xi^2}\right) \quad (7)$$

$$Q^{\nu, \rho}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{1-2\nu}} \frac{\Gamma(\rho+2\nu)}{\Gamma(\nu+\rho+1)} \frac{\xi^{-\rho-2\nu}}{\Gamma(\nu+\rho+1)} \cdot F\left(\rho+2\nu, \nu, 1+\nu+\rho, \frac{1}{\xi^2}\right), \quad (8)$$

où nous avons à déterminer la valeur de $\xi = x \pm \sqrt{x^2 - 1}$, de sorte que $|\xi| > 1$.

§ 13. Développement de $(x^2 + 1)^\rho \cdot K^{\nu, \rho} \left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \right)$.

Pour généraliser une formule intéressante due à MURPHY nous avons à étudier la fonction

$$(x^2 + 1)^\rho \cdot K^{\nu, \rho} \left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \right).$$

A cet effet, appliquons l'identité évidente

$$K^{\nu, \rho} \left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \right) = K^{\nu, \rho} \left(\frac{2}{1+x^2} - 1 \right),$$

nous aurons tout d'abord à mettre dans l'équation différentielle § 1, (4) $\frac{2}{x} - 1$ au lieu de x , ce qui donnera immédiatement pour la fonction

$$y = K^{\nu, \rho} \left(\frac{2}{x} - 1 \right)$$

cette équation différentielle analogue

$$x^2 (1-x) y^{(2)} + \left[(1-2\nu)x + \left(\nu - \frac{3}{2} \right) x^2 \right] y^{(1)} - \rho(\rho+2\nu)y = 0. \quad (1)$$

Posons ensuite dans (1) $y = x^{-\rho} \cdot z$, nous verrons que cette équation différentielle

$$x(1-x)z^{(2)} + \left[1-2\nu-2\rho + \left(\nu + 2\rho - \frac{3}{2} \right) x \right] z^{(1)} - \rho \left(\rho + \nu - \frac{1}{2} \right) z = 0 \quad (2)$$

admet comme intégrale la fonction

$$z = x^{\rho} K^{\nu, \rho} \left(\frac{2}{x} - 1 \right), \quad (3)$$

d'où, en mettant $x^2 + 1$ au lieu de x , pour la fonction

$$U = (x^2 + 1)^{\rho} K^{\nu, \rho} \left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \right), \quad (4)$$

cette équation différentielle:

$$x(1+x^2)U^{(2)} + [2\nu - (4\rho + 2\nu - 1)x^2]U^{(1)} + 2\rho(2\rho + 2\nu - 1)xU = 0. \quad (5)$$

Cela posé, la méthode ordinaire donnera ces deux intégrales particulières de (5):

$$y_1 = F \left(-\rho, -\rho - \nu + \frac{1}{2}, \nu + \frac{1}{2}, -x^2 \right) \quad (6)$$

$$y_2 = x^{1-2\nu} \cdot F \left(\frac{1}{2} - \nu - \rho, 1 - \rho - 2\nu, \frac{3}{2} - \nu, -x^2 \right), \quad (7)$$

d'où il résulte des identités de la forme

$$(x^2 + 1)^{\rho} \cdot P^{\nu, \rho} \left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \right) = ay_1 + by_2 \quad (8)$$

$$(x^2 + 1)^{\rho} \cdot Q^{\nu, \rho} \left(\frac{1-x^2}{1+x^2} \right) = a_1y_1 + b_1y_2. \quad (9)$$

Pour déterminer maintenant les quatre coefficients qui figurent dans (8), (9) mettons tout d'abord $x = 0$, nous aurons immédiatement, en vertu de § 7, (4) (5) et en supposant pour un instant $\Re(\nu) < \frac{1}{2}$:

$$a = \frac{\Gamma(\rho + 2\nu) \sin \pi(\rho + 2\nu)}{2\Gamma(2\nu) \Gamma(\rho + 1) \cos \nu\pi \sin \pi(\nu + \rho)} \quad (10)$$

$$a_1 = \frac{\Gamma(\rho + 2\nu) \Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right)}{2\Gamma(\rho + 1)}. \quad (11)$$

Mettons ensuite dans (8), (9) $x = i = e^{\frac{\pi i}{2}}$, les formules § 7, (12), (13) donnent de même, en vertu de (10), (11):

$$b = - \frac{\pi \sin \pi \rho e^{\nu \pi i} \cdot i}{\Gamma(\nu) \Gamma\left(\frac{3}{2} - \nu\right) \cos \nu \pi \sin \pi(\nu + \rho)} \quad (12)$$

$$b_1 = \frac{\pi e^{\nu \pi i} \cdot i}{2 \Gamma\left(\frac{3}{2} - \nu\right) \cos \nu \pi} \quad (13)$$

On voit que le cas particulier $\nu = \frac{1}{2}$ exige des recherches ultérieures, ce qui s'accorde bien avec le fait que les deux intégrales particulières (6), (7) deviendront identiques pour cette valeur de ν . Dans le cas particulier $\rho = u$, n étant un positif entier, nous aurons au contraire:

$$b = 0, \quad a = \frac{\Gamma(\rho + 2\nu)}{\Gamma(2\nu) \Gamma(\rho + 1)},$$

d'où pour $\nu = \frac{1}{2}$:

$$b = 0, \quad a = 1,$$

ce qui nous conduira précisément à la formule de MURPHY ¹⁾.

§ 14. Développement de $K^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x})$ et $(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cdot K^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x})$.

Prenons ensuite dans § 1, (4) $\sqrt{1-x}$ comme variable indépendante, nous trouvons pour la fonction

$$F(\sqrt{1-x}) = K^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x})$$

cette équation différentielle:

$$x F^{(2)}(\sqrt{1-x}) - (1+2\nu) \sqrt{1-x} \cdot F^{(1)}(\sqrt{1-x}) + \rho(\rho+2\nu) F(\sqrt{1-x}) = 0. \quad (1)$$

Or, mettons ensuite $y = F(\sqrt{1-x})$, un calcul simple donnera:

$$\left. \begin{aligned} F^{(1)}(\sqrt{1-x}) &= -2\sqrt{1-x} \cdot \frac{dy}{dx} \\ F^{(2)}(\sqrt{1-x}) &= 4(1-x) \cdot \frac{d^2y}{dx^2} - 2 \cdot \frac{dy}{dx}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

d'où, en vertu de (1), l'équation différentielle

$$4x(1-x)y^{(2)} + (2+4\nu-4(1+\nu)x)y^{(1)} + \rho(\rho+2\nu)y = 0 \quad (3)$$

qui admet comme intégrale la fonction

$$y = K^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x}).$$

Cela posé, la méthode ordinaire donnera pour (3) ces deux intégrales particulières:

$$y_1 = F\left(-\frac{\rho}{2}, \nu + \frac{\rho}{2}, \nu + \frac{1}{2}, x\right) \quad (4)$$

$$y_2 = x^{\frac{1}{2}-\nu} \cdot F\left(\frac{\rho+1}{2}, \frac{1}{2}-\nu-\rho, \frac{3}{2}-\nu, x\right), \quad (5)$$

¹⁾ Elementary principles of the theories of electricity, heat and molecular actions, t. 1; Cambridge 1833.

d'où il résulte des identités de la forme:

$$P^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x}) = ay_1 + by_2 \quad (6)$$

$$Q^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x}) = a_1y_1 + b_1y_2. \quad (7)$$

Pour déterminer les quatre coefficients qui figurent dans (6), (7), mettons d'abord $x=0$, nous aurons, en supposant pour un instant $\Re(\nu) < \frac{1}{2}$,

$$a = P^{\nu, \rho}(1), \quad b = Q^{\nu, \rho}(1), \quad (8)$$

tandis que l'hypothèse $x=1$ donnera de même

$$\left. \begin{aligned} P^{\nu, \rho}(0) &= a \cdot \frac{V\pi \Gamma\left(\nu + \frac{\rho}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-\rho}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1+\rho}{2} + \nu\right)} + b \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \nu\right) V\pi}{\Gamma\left(1 + \frac{\rho}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1-\rho}{2} - \nu\right)} \\ Q^{\nu, \rho}(0) &= a_1 \cdot \frac{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right) V\pi}{\Gamma\left(\frac{1-\rho}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1+\rho}{2} + \nu\right)} + b_1 \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \nu\right) V\pi}{\Gamma\left(1 + \frac{\rho}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1-\rho}{2} - \nu\right)} \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

ce qui nous conduira immédiatement au but si nous appliquons les formules § 7, (4), (5) et § 8, (21), (22).

Dans le cas particulier où ρ est égal à un entier non négatif, nous aurons $b=0$.

Prenons encore pour point de départ l'équation différentielle § 10, (7), puis appliquons les formules différentielles (2), nous verrons que cette équation différentielle

$$4x(1-x)y^{(2)} + (2+4\nu - (8+4\nu)x)y^{(1)} + (\rho-1)(\rho+2\nu+1)y = 0 \quad (10)$$

admet comme intégrale particulière la fonction

$$y = (1-x)^{-\frac{1}{2}} \cdot K^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x}). \quad (11)$$

Or, la méthode ordinaire donnant comme intégrales particulières de (10) les deux séries hypergéométriques

$$\begin{aligned} y_1 &= F\left(\frac{1-\rho}{2}, \frac{1+\rho}{2} + \nu, \nu + \frac{1}{2}, x\right) \\ y_2 &= x^{\frac{1}{2}-\nu} \cdot F\left(1 + \frac{\rho}{2}, 1 - \nu - \frac{\rho}{2}, \frac{3}{2} - \nu, x\right), \end{aligned}$$

il résulte des identités de cette forme:

$$(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x}) = ay_1 + by_2 \quad (12)$$

$$(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x}) = a_1y_1 + b_1y_2, \quad (13)$$

d'où en mettant $x=0$ et en supposant pour un instant $\Re(\nu) < \frac{1}{2}$:

$$a = P^{\nu, \rho}(1), \quad a_1 = Q^{\nu, \rho}(1). \quad (14)$$

Quant à la détermination des deux autres coefficients b et b_1 , nous faisons tourner autour du point $x=0$ la variable x , ce qui nous conduira au but à l'aide des formules du § 8; or, une telle détermination générale des coefficients susdits ne présente qu'un intérêt médiocre.

Nous nous bornerons à remarquer en passant que le cas particulier, où ρ est égal à un positif entier *impair* donnera $b=0$.

§ 15. Développement de $(1+x^2)^{-\nu-\frac{\rho}{2}} \cdot K^{\nu,\rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right)$.

Nous avons encore à étudier une autre transformation de l'argument d'une fonction métasphérique en développant la fonction

$$y = (1+x^2)^{-\nu-\frac{\rho}{2}} \cdot K^{\nu,\rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right). \quad (1)$$

A cet effet, introduisons dans § 10, (13) la variable indépendante $(1+x^2)^{-\frac{1}{2}}$, puis mettons :

$$y = F\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) = (1+x^2)^{-\nu-\frac{\rho}{2}} \cdot K^{\nu,\rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right);$$

il résulte pour la fonction (1) cette équation différentielle :

$$\begin{aligned} \frac{x^2}{(1+x^2)^2} \cdot F^{(2)}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) - \left(2\rho+4\nu+\frac{1-2\nu-2\rho}{1+x^2}\right) \cdot \frac{F^{(1)}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right)}{\sqrt{1+x^2}} + \\ + (\rho+2\nu)(\rho+2\nu+1) F\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Cela posé, les formules différentielles

$$\begin{aligned} F^{(1)}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) &= -\frac{(1+x^2)^{\frac{3}{2}}}{x} \cdot \frac{dy}{dx} \\ F^{(2)}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) &= \frac{(1+x^2)^3}{x^2} \cdot \frac{d^2y}{dx^2} - \frac{(1+x^2)^2(1-2x^2)}{x} \cdot \frac{dy}{dx} \end{aligned} \quad (3)$$

donneront pour la fonction (1), considérée comme fonction de l'argument x , cette équation différentielle :

$$x(1+x^2)y^{(2)} + (2\nu+(2+4\nu+2\rho)x^2)y^{(1)} + (\rho+2\nu)(\rho+2\nu+1)xy = 0 \quad (4)$$

qui est très semblable à § 10, (14).

En effet, mettons dans cette dernière équation ix au lieu de x , $\rho+\nu+\frac{1}{2}$ au lieu de ν et $-\rho-1$ au lieu de ρ , nous retrouvons précisément notre équation (4), ce qui donnera des identités de la forme

$$\begin{aligned} P^{\nu,\rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) &= \\ = \left(\frac{1+x^2}{x^2}\right)^{\nu+\frac{\rho}{2}} \cdot \left(A \cdot P^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}\left(\frac{1}{xi}\right) + B \cdot Q^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}\left(\frac{1}{xi}\right)\right) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} Q^{\nu,\rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) &= \\ = \left(\frac{1+x^2}{x^2}\right)^{\nu+\frac{\rho}{2}} \cdot \left(A_1 \cdot P^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}\left(\frac{1}{xi}\right) + B_1 \cdot Q^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}\left(\frac{1}{xi}\right)\right) \end{aligned} \quad (6)$$

Pour déterminer les quatre coefficients inconnus qui figurent dans (5), (6) mettons tout d'abord $x = \infty$, nous aurons:

$$\left. \begin{aligned} P^{\nu, \rho}(0) &= A \cdot P^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}(0) + B \cdot Q^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}(0) \\ Q^{\nu, \rho}(0) &= A_1 \cdot P^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}(0) + B_1 \cdot Q^{\nu+\rho+\frac{1}{2}, -\rho-1}(0), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

tandis que nous obtenons deux autres systèmes d'équations linéaires en mettant $x = 0$, $x = -i$.

Appliquons ensuite les invariants § 5, (9), (10), nous obtenons, en vertu de (5), (6), ces deux autres identités analogues:

$$P^{\nu, \rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) = \left(\frac{x^2}{1+x^2}\right)^{\frac{\rho}{2}} \cdot \left(A' \cdot P^{\frac{1}{2}-\nu-\rho, \rho}\left(\frac{1}{xi}\right) + B' \cdot Q^{\frac{1}{2}-\nu-\rho, \rho}\left(\frac{1}{xi}\right)\right) \quad (8)$$

$$Q^{\nu, \rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right) = \left(\frac{x^2}{1+x^2}\right)^{\frac{\rho}{2}} \cdot \left(A'_1 \cdot P^{\frac{1}{2}-\nu-\rho, \rho}\left(\frac{1}{xi}\right) + B'_1 \cdot Q^{\frac{1}{2}-\nu-\rho, \rho}\left(\frac{1}{xi}\right)\right), \quad (9)$$

dont les coefficients se déterminent soit par un procédé analogue au précédant soit à l'aide des résultats déjà obtenus pour (5) et (6) en transformant les paramètres ν et ρ comme nous venons de l'indiquer.

§ 16. Champ de convergence d'une série de fonctions métasphériques.

Les formules que nous venons de développer dans le § 12, savoir

$$P^{\nu, \rho}(x) = \frac{\Gamma(\nu+\rho) \xi^\rho}{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+1)} \cdot F\left(-\rho, \nu, 1-\nu-\rho, \frac{1}{\xi^2}\right) \quad (1)$$

$$Q^{\nu, \rho}(x) = \frac{V\pi \Gamma(\rho+2\nu)}{2^{1-2\nu} \Gamma(\nu+\rho+1) \xi^{\rho+2\nu}} \cdot F\left(\rho+2\nu, \nu, 1+\nu+\rho, \frac{1}{\xi^2}\right), \quad (2)$$

où nous avons posé pour abréger $\xi = x \pm \sqrt{x^2-1}$, nous permettent de discuter le champ de convergence d'une série de fonctions métasphériques.

A cet effet, considérons la série infinie

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot Q^{\nu, \rho+s}(x),$$

où il faut admettre $|\xi| > 1$, puis mettons avec C. NEUMANN ¹⁾

$$x = \zeta + i\eta = \cos(\alpha - i\beta), \quad (3)$$

où ζ , η , α et β désignent des quantités réelles, nous aurons:

$$\sqrt{x^2-1} = \pm i \sin(\alpha - i\beta),$$

ce qui donnera ensuite:

$$x \pm \sqrt{x^2-1} = e^{\beta}, \quad (4)$$

de sorte qu'il faut admettre $\beta > 0$.

¹⁾ Ueber die Entwicklung einer Funktion mit imaginärem Argument nach den Kugelfunktionen erster und zweiter Art, p. 6; Halle 1862.

Remarquons ensuite que les identités (3) donnent ces deux autres :

$$\zeta = \frac{e^{i\beta} + e^{-i\beta}}{2} \cdot \cos \alpha, \quad \eta = \frac{e^{i\beta} - e^{-i\beta}}{2} \cdot \sin \alpha, \quad (5)$$

d'où immédiatement :

$$\left(\frac{\zeta^2}{\left(\frac{e^{i\beta} + e^{-i\beta}}{2} \right)^2} + \frac{\eta^2}{\left(\frac{e^{i\beta} - e^{-i\beta}}{2} \right)^2} \right) = 1, \quad (6)$$

d'où ce théorème général :

Supposons que la série de puissances

$$a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots \quad (7)$$

ait son rayon de convergence égal à r, qui est plus grand que l'unité, la série de fonctions métrasphériques

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot Q^{\nu, \rho+s}(x) \quad (8)$$

est convergente à l'extérieur de l'ellipse

$$\left(\frac{\zeta^2}{\left(\frac{r}{2} + \frac{1}{2r} \right)^2} + \frac{\eta^2}{\left(\frac{r}{2} - \frac{1}{2r} \right)^2} \right) = 1 \quad (9)$$

qui a ses foyers dans les points $(\pm 1, 0)$.

§ 17. Développement d'une seule puissance.

Comme application du théorème général que nous venons de démontrer, étudions une série de la forme

$$x^{-\rho-2\nu} = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s^{\nu, \rho} \cdot Q^{\nu, \rho+2s}(x). \quad (1)$$

A cet effet, supposons d'abord convergente et différentiable terme à terme deux fois par rapport à x la série qui figure au second membre de (1), puis introduisons l'opération suivante :

$$\partial_x f(x) = (1-x^2) f^{(2)}(x) - (1+2\nu) x f^{(1)}(x);$$

nous aurons, en vertu de l'équation différentielle § 1, (4) :

$$\partial_x Q^{\nu, \rho+p}(x) = -(\rho+p)(\rho+p+2\nu) Q^{\nu, \rho+p}(x),$$

tandis qu'un calcul direct donnera :

$$\partial_x x^{-\rho-2\nu} = (\rho+2\nu)(\rho+2\nu+1) x^{-\rho-2\nu-2} - \rho(\rho+2\nu) x^{-\rho-2\nu};$$

il résulte, en vertu de (1), cet autre développement :

$$\left. \begin{aligned} & (\rho+2\nu)(\rho+2\nu+1) x^{-\rho-2\nu-2} - \rho(\rho+2\nu) x^{-\rho-2\nu} = \\ & = - \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s^{\nu, \rho} (\rho+2s)(\rho+2s+2\nu) Q^{\nu, \rho+2s}(x). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Cela posé, développons, en vertu de (1), les deux puissances qui figurent au premier membre de (2), puis égalons les coefficients de la même fonction Q dans l'identité ainsi obtenue, nous aurons sans peine cette formule récurrente:

$$(\rho + 2\nu)(\rho + 2\nu + 1) \cdot a_{s-1}^{\nu, \rho+2} = -4s(\rho + \nu + s) \cdot a_s^{\nu, \rho}. \quad (3)$$

Multiplions ensuite par $x^{\rho+2\nu}$ les deux membres de (1), puis mettons $x = \infty$, nous aurons:

$$a_0^{\nu, \rho} = \frac{2^{\rho+1} \cdot \Gamma(\nu + \rho + 1)}{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma(\rho + 2\nu)}, \quad (4)$$

d'où, en vertu de (3) et en appliquant la conclusion ordinaire de n à $n+1$, cette expression générale:

$$a_n^{\nu, \rho} = \frac{(-1)^n (\nu + \rho + 2n) \cdot \Gamma(\nu + \rho + n) 2^{\rho+1}}{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma(\rho + 2\nu) n!}, \quad (5)$$

de sorte que nous avons finalement ce développement *empirique*:

$$x^{-\rho-2\nu} = \frac{2^{\rho+1}}{\Gamma(\rho+2\nu)\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (\nu + \rho + 2s) \cdot \frac{\Gamma(\nu + \rho + s)}{s!} \cdot Q^{\nu, \rho+2s}(x) \quad (6)$$

que nous avons à démontrer maintenant d'une manière rigoureuse.

A cet effet, remarquons tout d'abord que la série qui figure au second membre de (6) est convergente comme une série de puissances, pourvu que $|x \pm \sqrt{x^2-1}| > 1$; de plus désignons par y la somme de cette série convergente, la formule (3) donnera pour y cette équation linéaire, mais non homogène:

$$(1-x^2)y^{(2)} - (1+2\nu)xy^{(1)} = (\rho+2\nu)(\rho+2\nu+1)x^{-\rho-2\nu-2} - \rho(\rho+2\nu)x^{-\rho-2\nu},$$

d'où immédiatement:

$$y = x^{-\rho-2\nu} + C \cdot \int (1-x^2)^{\nu+\frac{1}{2}} dx + C_1, \quad (7)$$

où C et C_1 désignent des constantes indépendantes de x .

Cela posé, faisons tourner autour du point critique $x = \infty$ la variable x , il résulte immédiatement $C = C_1 = 0$; telle est la démonstration rigoureuse de la formule (6).

Mettons ensuite dans (6) $-\rho-2\nu$ au lieu de ν , une application de l'invariant § 5, (5) donnera après un simple calcul cet autre développement:

$$x^{\rho} = \frac{\Gamma(\nu) \Gamma(\rho+1)}{2^{\rho}} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\rho + \nu - 2s}{s! \Gamma(\rho + \nu - s + 1)} \cdot P^{\nu, \rho-2s}(x), \quad (8)$$

qui est applicable où l'est la formule (6).

CHAPITRE III.

Les fonctions ultrasphériques.

§ 18. Définitions des fonctions ultrasphériques.

Parmi les fonctions métasphériques, celles à l'indice entier méritent d'être étudiées séparément, à la fois au point de vue analytique et au point de vue historique.

En effet, mettons $\rho = n$, où n désigne un entier non négatif, il est évident que les deux fonctions $M^{\nu, n}(x)$ et $P^{\nu, n}(x)$, introduites dans le § 2, se réduisent au même polynôme entier de x et ν , étant du degré n par rapport à x , de sorte que nous obtenons pour cette fonction particulière les expressions suivantes, savoir en appliquant § 2, (11):

$$P^{\nu, n}(x) = \frac{\Gamma(\nu + n) (2x)^n}{n! \Gamma(\nu)} \cdot F\left(-\frac{n}{2}, \frac{1-n}{2}, 1-n-\nu, \frac{1}{x^2}\right), \quad (1)$$

tandis que la formule § 2, (9) donnera de même:

$$\left. \begin{aligned} P^{\nu, 2n}(x) &= \frac{(-1)^n \Gamma(\nu + n)}{n! \Gamma(\nu)} \cdot F\left(-n, \nu + n, \frac{1}{2}, x^2\right) \\ P^{\nu, 2n+1}(x) &= \frac{(-1)^n \Gamma(\nu + n + 1) \cdot 2x}{n! \Gamma(\nu)} \cdot F\left(-n, \nu + n + 1, \frac{3}{2}, x^2\right); \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

remarquons encore cette autre représentation générale de notre fonction particulière:

$$P^{\nu, n}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \cdot \sum_{s=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{(-1)^s \Gamma(\nu + n - s)}{s! (n - 2s)!} \cdot (2x)^{n-2s} \quad (3)$$

qui peut être déduite immédiatement de (1) où de (2).

Nous aurons par exemple:

$$P^{\nu, 0}(x) = 1, \quad P^{\nu, 1}(x) = 2\nu x, \quad (4)$$

tandis que les définitions générales du § 2 donnent

$$P^{\nu, -n}(x) = 0, \quad (5)$$

où n désigne un positif entier.

La fonction $P^{\nu, n}(x)$ étant un polynôme entier de x , la formule § 7, (4) est toujours applicable dans ce cas, de sorte que nous aurons:

$$P^{\nu, n}(1) = \frac{\Gamma(n + 2\nu)}{n! \Gamma(2\nu)}, \quad (6)$$

tandis que la formule (3) donnera immédiatement:

$$P^{\nu, 2n+1}(0) = 0, \quad P^{\nu, 2n}(0) = \frac{(-1)^n \Gamma(\nu + n)}{n! \Gamma(\nu)}. \quad (7)$$

Quant à la fonction correspondante $Q^{\nu, n}(x)$, nous aurons pour $|x| > 1$:

$$Q^{\nu, n}(x) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(n+2\nu)}{2^{n+1} \Gamma(\nu+n+1)} x^{-n-2\nu} \cdot F\left(\nu + \frac{n}{2}, \nu + \frac{n+1}{2}, 1+\nu+n, \frac{1}{x^2}\right), \quad (8)$$

d'où, pour $n = -1$, cette expression simple:

$$Q^{\nu, -1}(x) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(2\nu-1)}{\Gamma(\nu)} \cdot (x^2-1)^{\frac{1}{2}-\nu}. \quad (9)$$

Pour les fonctions $P^{\nu, n}(x)$ et $Q^{\nu, n}(x)$ ainsi définies nous proposons le nom de *fonctions ultrasphériques*; mettons en effet $\nu = \frac{1}{2}$, nous retrouvons les fonctions sphériques ordinaires, savoir:

$$P^{\frac{1}{2}, n}(x) = P^n(x), \quad Q^{\frac{1}{2}, n}(x) = Q^n(x). \quad (10)$$

Dans ce cas particulier, la définition (8) de $Q^{\nu, n}(x)$ deviendra illusoire pour des valeurs négatives entières de n .

Posons dans (8) $\nu = \frac{1}{2}$, $n = 0$, il résulte cette expression simple:

$$Q^0(x) = \frac{1}{2} \cdot \log \frac{x+1}{x-1}, \quad |x| > 1. \quad (11)$$

§ 19. Propriétés fondamentales des fonctions ultrasphériques.

La définition de $P^{\nu, n}(x)$ montre que cette fonction n'a dans toute l'étendue du plan des x que le seul point singulier $x = \infty$, qui est un pôle ordinaire de l'ordre n . Quant à $Q^{\nu, n}(x)$, cette fonction a généralement des points critiques dans $x = \infty$, $x = +1$ et $x = -1$.

Les formules générales du § 8 donnent immédiatement ici ces cas particuliers:

$$\mathfrak{D}(\infty) Q^{\nu, n}(x) = e^{4\nu\pi i} \cdot Q^{\nu, n}(x) \quad (1)$$

$$\mathfrak{D}(+1) Q^{\nu, n}(x) = (-1)^n 2^{2\nu-1} \Gamma(\nu) \sqrt{\pi} e^{-\nu\pi i} \cdot P^{\nu, n}(x) - e^{-2\nu\pi i} \cdot Q^{\nu, n}(x) \quad (2)$$

$$\mathfrak{D}(-1) Q^{\nu, n}(x) = (-1)^n 2^{2\nu-1} \Gamma(\nu) \sqrt{\pi} e^{-3\nu\pi i} \cdot P^{\nu, n}(x) - e^{-2\nu\pi i} \cdot Q^{\nu, n}(x), \quad (3)$$

tandis que les opérations \mathfrak{S} correspondantes nous conduiraient à des expressions obtenues de celles qui figurent aux seconds membres de (1), (2), (3) en y changeant dans les exposants le signe de i .

Posons dans (1) $\nu = \frac{1}{2}$, nous verrons que le point $x = \infty$ est un point ordinaire de la fonction sphérique $Q^n(x)$.

Quant à $Q^{\nu, n}(x)$ pour $|x| < 1$, la valeur de cette fonction se détermine immédiatement à l'aide des formules § 8, (7), (9); appliquons ensuite les définitions § 18, (2), il résulte généralement:

$$e^{\pm \nu\pi i} \cdot Q^{\nu, n}(x) = (-1)^n \frac{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma(\nu)}{2^{2-2\nu}} \cdot P^{\nu, n}(x) \mp \frac{i\sqrt{\pi}}{2^{2-2\nu}} \cdot L^{\nu, n}(x), \quad (4)$$

où nous avons posé pour abrégé :

$$\left. \begin{aligned} L^{\nu, 2n}(x) &= \frac{(-1)^n \Gamma\left(\nu + n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)} \cdot 2x \cdot F\left(\frac{1}{2} - n, \nu + n + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, x^2\right) \\ I_{\nu, 2n+1}(x) &= \frac{(-1)^n \Gamma\left(\nu + n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(n + \frac{3}{2}\right)} \cdot F\left(-\frac{1}{2} - n, \nu + n + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x^2\right). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Nous avons encore à développer ici une formule intéressante concernant la fonction $Q^{\nu, n}(x)$, formule dont le cas particulier $\nu = \frac{1}{2}$ est dû à GAUSS¹⁾; dans notre démonstration nous suivons C. NEUMANN¹⁾, en généralisant un peu la méthode élégante de l'illustre géomètre allemand.

A cet effet, remarquons tout d'abord que la définition § 1, (2) d'une fonction métabérique générale donnera sans peine, par la conclusion ordinaire de n à $n+1$, une relation de cette forme :

$$K^{\nu, n}(x) = A^{\nu, n}(x) K^{\nu, 1}(x) + B^{\nu, n}(x) K^{\nu, 0}(x), \quad (6)$$

où n désigne un positif entier, tandis que A et B sont des polynômes entiers de x et de ν qui sont respectivement du degré $n-1$ ou $n-2$ par rapport à x .

Cela posé, la formule (6) donnera, en vertu de § 18, (4) :

$$P^{\nu, n}(x) = 2\nu x \cdot A^{\nu, n}(x) + B^{\nu, n}(x), \quad (7)$$

tandis que nous obtenons de § 1, (2) et de § 18, (9) :

$$Q^{\nu, 1}(x) = 2\nu x \cdot Q^{\nu, 0}(x) - \frac{V\pi \Gamma(2\nu)}{\Gamma(\nu)} \cdot (x^2-1)^{\frac{1}{2}-\nu}. \quad (8)$$

Introduisons maintenant dans (6) l'expression (8), il résulte, en vertu de (7), cette formule élégante :

$$Q^{\nu, n}(x) = Q^{\nu, 0}(x) \cdot P^{\nu, n}(x) - \frac{V\pi \Gamma(2\nu)}{\Gamma(\nu)} \cdot (x^2-1)^{\frac{1}{2}-\nu} \cdot A^{\nu, n}(x), \quad (9)$$

d'où particulièrement pour $\nu = \frac{1}{2}$, en mettant $A^{\frac{1}{2}, n}(x) = A^n(x)$ et en appliquant la formule particulière § 18, (11) :

$$Q^n(x) = \frac{1}{2} \cdot P^n(x) \cdot \log \frac{x+1}{x-1} - A^n(x), \quad (10)$$

ce qui est précisément la formule de GAUSS.

Quant aux deux polynômes $A^{\nu, n}(x)$ et $B^{\nu, n}(x)$, appliquons (9) puis (7); il résulte cette proposition intéressante :

Les deux polynômes $A^{\nu, n}(x)$ et $B^{\nu, n}(x)$ sont des solutions de l'équation aux différences finies § 1, (2) dans laquelle l'indice ρ est un positif entier.

Remarquons ensuite que $Q^{\nu, n}(x)$ et $P^{\nu, n}(x)$ satisfont toutes les deux à l'équation différentielle § 1, (4), tandis que les formules § 6, (10) et § 18, (9) montrent

¹⁾ HEINE, Handbuch, t. I, p. 141; 1878.

que la fonction

$$(1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} D_x Q^{\nu,0}(x)$$

est indépendante de x ; il résulte, en vertu de (9), pour $A^{\nu,n}(x)$ cette équation différentielle linéaire non homogène du second ordre:

$$(1-x^2)y^{(2)} + (2\nu-3)xy^{(1)} - (n+1)(n+2\nu-1)y = D_x P^{\nu,n}(x), \quad (11)$$

dont le cas particulier $\nu = \frac{1}{2}$ est analogue à § 1, (4).

Différentions ensuite une et deux fois l'équation (11), puis remarquons que $D_x P^{\nu,n}(x)$ est une fonction ultrasphérique $K^{\nu+1,n-1}(x)$; il résulte, en vertu de § 1, (4) pour $y = A^{\nu,n}(x)$, cette équation homogène du quatrième ordre:

$$(1-x^2)^2 y^{(4)} - 10x(1-x^2)y^{(3)} + (8-8\nu-(4\nu^2+4\nu-23)x^2)y^{(2)} + \{ \\ + (4n\nu(\nu+n)+4\nu^2+\nu-1)x \cdot y^{(1)} - (n^2-1)(n+2\nu)^2-1)y = 0. \} \quad (12)$$

On voit que la fonction $A^{\nu,n}(x)$ joue le même rôle dans la théorie des fonctions ultrasphériques que le polynôme de LOMMEL¹⁾ dans la théorie des fonctions cylindriques. Cependant on n'a pas encore réussi à donner sous une forme simple les coefficients du polynôme $A^{\nu,n}(x)$, même dans le cas le plus simple où $\nu = \frac{1}{2}$.

§ 20. Étude de la fonction $(1-2ax+a^2)^{-\nu}$.

Pour étudier d'un point de vue tout à fait élémentaire quelques autres cas particuliers de la fonction $P^{\nu,n}(x)$, nous avons à prendre pour point de départ la série infinie

$$f_\nu(x, a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} P^{\nu,s}(x) \cdot a^s \quad (1)$$

qui est convergente, pourvu que $|a| < |x \pm \sqrt{x^2-1}|$, comme le montrent clairement les résultats obtenus dans le § 16.

A cet effet, appliquons les formules § 6, (12), (13), nous trouvons pour $f_\nu(x, a)$ ces deux équation fonctionnelles:

$$(1-2ax+a^2)f_{\nu+1}(x, a) = f_\nu(x, a) \\ \frac{\partial f_\nu(x, a)}{\partial a} = 2\nu(x-a)f_{\nu+1}(x, a),$$

d'où cette équation différentielle du premier ordre:

$$\frac{\partial f_\nu(x, a)}{\partial a} = \frac{2\nu(x-a)}{1-2ax+a^2} \cdot f_\nu(x, a),$$

ce qui donnera pour la fonction $f_\nu(x, a)$ une expression de la forme

$$f_\nu(x, a) = \chi(\nu, x) \cdot (1-2ax+a^2)^{-\nu},$$

où la fonction $\chi(\nu, x)$ est indépendante de a . Pour déterminer la valeur de χ ,

¹⁾ Voir mon Handbuch der Zylinderfunktionen, p. 23; 1904.

mettons dans (1) $\alpha = 0$, ce qui donnera $f(x, 0) = 1$, de sorte que nous obtenons finalement cette formule classique dans l'histoire des fonctions sphériques:

$$(1 - 2\alpha x + \alpha^2)^{-\nu} = \sum_{s=0}^{s=\infty} P^{\nu, s}(x) \cdot \alpha^s, \quad |a| < |x \pm \sqrt{x^2 - 1}|. \quad (2)$$

Cela posé, mettons dans (2) $\nu = 1$, $x = \cos \theta$, il résulte:

$$1 - 2\alpha \cos \theta + \alpha^2 = \sum_{s=0}^{s=\infty} P^{1, s}(\cos \theta) \cdot \alpha^s; \quad (3)$$

or, l'identité évidente

$$\frac{1}{1 - 2\alpha \cos \theta + \alpha^2} = \frac{1}{2i \sin \theta} \left(\frac{e^{i\theta}}{1 - \alpha e^{i\theta}} - \frac{e^{-i\theta}}{1 - \alpha e^{-i\theta}} \right)$$

donnera cet autre développement:

$$\frac{1}{1 - 2\alpha \cos \theta + \alpha^2} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\sin(s+1)\theta}{\sin \theta} \cdot \alpha^s, \quad (4)$$

d'où, en vertu de (3):

$$P^{1, n}(\cos \theta) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta}. \quad (5)$$

Différentions ensuite par rapport à ν la formule (2), puis mettons $\nu = 0$, il résulte de même:

$$-\log(1 - 2\alpha \cos \theta + \alpha^2) = \sum_{s=0}^{s=\infty} (D_\nu P^{\nu, s}(\cos \theta))_{\nu=0} \cdot \alpha^s, \quad (6)$$

de sorte que l'identité évidente

$$-\log(1 - 2\alpha \cos \theta + \alpha^2) = -\log(1 - \alpha e^{i\theta}) - \log(1 - \alpha e^{-i\theta})$$

donnera, en vertu de la série logarithmique ordinaire, cette autre identité:

$$(D_\nu P^{\nu, n}(\cos \theta))_{\nu=0} = \frac{2}{n} \cdot \cos(n\theta), \quad n \geq 1. \quad (7)$$

Appliquons maintenant la série de puissances toujours convergente:

$$\frac{1}{\Gamma(\nu)} = \nu + a_2 \nu^2 + a_3 \nu^3 + \dots,$$

il résulte, en vertu de (7), cette autre formule:

$$\lim_{\nu=0} (\Gamma(\nu) P^{\nu, n}(\cos \theta)) = \frac{2}{n} \cdot \cos(n\theta), \quad n \geq 1. \quad (8)$$

Cela posé, il est évident que la formule § 18, (3) donnera, en vertu de (5) et (8), ces deux développements élémentaires très connus:

$$\sin(n+1)\theta = \sin \theta \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} (-1)^s \binom{n-s}{s} (2 \cos \theta)^{n-2s} \quad (9)$$

$$\cos(n\theta) = \frac{n}{2} \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s}{n-2s} \cdot \binom{n-s-1}{s} (2\cos\theta)^{n-2s}. \quad (10)$$

Revenons maintenant à la formule générale (2), puis mettons-y ρ au lieu de ν , une multiplication des deux séries infinies ainsi obtenues donnera immédiatement l'identité nouvelle :

$$P^{\nu+\rho, n}(x) = \sum_{s=0}^{s=n} P^{\nu, s}(x) \cdot P^{\rho, n-s}(x), \quad (11)$$

d'où pour $\rho = 1$ et $x = \cos\theta$:

$$P^{\nu+1, n}(\cos\theta) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{\sin(n-s+1)\theta}{\sin\theta} \cdot P^{\nu, s}(\cos\theta), \quad (12)$$

tandis que l'hypothèse $\nu = \rho = \frac{1}{2}$ donnera de même :

$$\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} = \sum_{s=0}^{s=n} P^s(\cos\theta) P^{n-s}(\cos\theta); \quad (13)$$

posons enfin dans (11) $\rho = -\nu$, il résulte :

$$0 = \sum_{s=0}^{s=n} P^{-\nu, s}(x) P^{\nu, n-s}(x). \quad (14)$$

Pour donner une autre application de (2) mettons-y $-x$ au lieu de x , puis appliquons l'identité

$$(1 - 2ax + a^2)(1 + 2ax + a^2) = 1 - 2(2x^2 - 1)a^2 + a^4,$$

la multiplication des deux séries ainsi obtenues donnera la formule :

$$\sum_{s=0}^{s=n} (-1)^s P^{\nu, s}(x) P^{\nu, n-s}(x) = \begin{cases} 0 \\ P^{\nu, \frac{n}{2}}(2x^2 - 1), \end{cases} \quad (15)$$

selon que n est supposé impair ou pair; mettons ensuite dans (15) $x = \cos\theta$, il résulte la formule remarquable :

$$P^{\nu, n}(\cos 2\theta) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^s \varepsilon_{n-s} \cdot P^{\nu, s}(\cos\theta) P^{\nu, 2n-s}(\cos\theta), \quad (16)$$

où il faut admettre $\varepsilon_0 = 1$ et généralement $\varepsilon_s = 2$, pour $s \geq 1$.

§ 21. La formule différentielle d'Euler dite de Rodrigues.

Les formules différentielles que nous venons de développer dans le § 5 se présentent sous une forme extrêmement élégante dans le cas particulier où les fonctions métasphériques se réduisent à des fonctions ultrasphériques.

En effet, mettons dans § 5, (17) $\rho = p = n$, il résulte, en vertu de § 18, (4), cette formule célèbre, due à JACOBI¹⁾:

$$D_x [(1-x^2)^{\nu+n-\frac{1}{2}}] = \frac{(-1)^n n!}{2^n} \frac{\Gamma(\nu) \Gamma(2n+2\nu)}{\Gamma(\nu+n) \Gamma(n+2\nu)} \cdot (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot P^{\nu, n}(x), \quad (1)$$

dont le cas particulier $\rho = \frac{1}{2}$ a été connu déjà par EULER comme l'a remarqué IMSCHENETSKY²⁾; la même formule particulière a été déduite plus tard par RODRIGUES, IVORY et JACOBI³⁾.

Or, il semble que la remarque d'IMSCHENETSKY concernant la priorité d'EULER soit restée inaperçue jusqu'ici. En effet, dans son excellente monographie sur les fonctions sphériques, M. WANGERIN⁴⁾ attribue à RODRIGUES la formule particulière susdite.

Supposons maintenant réel le paramètre ν , le théorème généralisé de ROLLE donnera cette proposition intéressante:

Tous les n zéros de la fonction ultrasphérique $P^{\nu, n}(x)$, dont le paramètre ν est réel et de sorte que $\nu \geq \frac{1}{2}$, sont réels et situés entre les limites $+1$ et -1 .

Posons ensuite dans (1) $\nu = 1$ et $n-1$ au lieu de n , il résulte, en vertu de § 20, (5), cette formule célèbre due à JACOBI⁵⁾:

$$D_x^{n-1} [(1-x^2)^{n-\frac{1}{2}}] = \frac{(-1)^{n-1} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (2n-1)}{n} \cdot \sin(n \arccos x). \quad (2)$$

Quant à la formule § 5, (18), les hypothèses $\rho = p = n$ donnent ici ce résultat plus particulier:

$$D_x^n [(x^2-1)^{\nu+n-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu+n, 0}(x)] = \frac{(-2)^n \cdot n!}{\Gamma(n+2\nu)} \frac{\Gamma(2\nu+2n)}{\Gamma(\nu+n)} \cdot (x^2-1)^{\nu-\frac{1}{2}} \cdot Q^{\nu, n}(x), \quad (3)$$

d'où, en vertu de la formule intégrale obtenue de § 7, (7) en y mettant $\rho = 0$, $\nu+n$ au lieu de ν et tx au lieu de t , cette autre formule⁶⁾:

$$Q^{\nu, n}(x) = \frac{(-1)^n \sqrt{\pi}}{2^n \cdot n!} \frac{\Gamma(2\nu+2n)}{\Gamma(\nu+n)} \frac{1}{(x^2-1)^{\nu-\frac{1}{2}}} \cdot D_x^n \left[(x^2-1)^{\nu+n-\frac{1}{2}} \cdot \int_x^\infty \frac{dt}{(t^2-1)^{\nu+n+\frac{1}{2}}} \right]. \quad (4)$$

Remarquons en passant que la formule différentielle § 6, (10) donnera, en vertu de § 18, (9), cette autre identité:

$$D_x^{n+1} Q^{\nu, n}(x) = \left(-\frac{1}{2}\right)^{n+1} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma(\nu+n+1)} \frac{\Gamma(2\nu+2n+2)}{\Gamma(\nu+n+1)} \cdot (x^2-1)^{-\nu-n-\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

formule qui peut être considérée comme l'inversion de la formule intégrale § 7, (7).

Quant aux invariants du § 5, la formule (10) est la seule qui donnera pour les fonctions ultrasphériques un résultat remarquable; nous aurons:

¹⁾ HEINE: Handbuch, t. I, p. 452; 1878.

²⁾ Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 14, p. 253; 1882.

³⁾ HEINE loc. cit. p. 157.

⁴⁾ Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, t. II, p. 703; 1904.

⁵⁾ Journal de Crelle, t. 15; 1836.

⁶⁾ Comparer, pour $\nu = \frac{1}{2}$, HEINE, Handbuch, t. I, p. 150; 1878.

$$P_{\nu, n}(x) = \frac{2\Gamma(2\nu+n)\cos\nu\pi}{n!\Gamma(\nu)\sqrt{\pi}} \cdot (x^2-1)^{\frac{1}{2}-\nu} \cdot Q^{1-\nu, -n-1}(x), \quad (6)$$

d'où, à l'aide de cette identité différentielle,

$$D_x^{2n+1} Q_{\nu, n}(x) = \left(-\frac{1}{2}\right)^{2n+1} \cdot Q^{\nu+2n+1, -n-1}(x),$$

tirée directement de § 6, (10):

$$P_{\nu, n}(x) = -\frac{2^{2n+2} \cdot \Gamma(2\nu+n) \cdot \cos\nu\pi}{n!\Gamma(\nu)\sqrt{\pi} \cdot (x^2-1)^{\nu-\frac{1}{2}}} \cdot D_x^{2n+1} Q^{-\nu-2n, n}(x), \quad (7)$$

formule dont il est très facile d'établir l'inversion.

A cet effet, prenons pour point de départ cette intégrale définie:

$$I = \int_1^\infty D_t^n [(t^2 x^2 - 1)^{-\nu-n-\frac{1}{2}}] \cdot (t-1)^{2n} dt,$$

où le chemin d'intégration est la partie correspondante de l'axe des nombres réels, tandis qu'il faut admettre $\Re(\nu) > 0$; des intégrations par parties donnent immédiatement:

$$I = \frac{(-1)^n (2n)!}{n! x^n} \cdot \int_1^\infty (t^2 x^2 - 1)^{-\nu-n-\frac{1}{2}} \cdot (t-1)^n dt,$$

d'où, en vertu de (1) et la formule intégrale § 7, (7), cette nouvelle expression intégrale:

$$Q_{\nu, n}(x) = \frac{(-1)^n \sqrt{\pi} \cdot n! n! \Gamma(1+2\nu+3n)}{2^{2n+1} \cdot n! n! \Gamma(1+\nu+2n)} \cdot x^{n+1} \cdot \left[\int_1^\infty P^{-\nu-2n, n}(tx) (t^2 x^2 - 1)^{-\nu-2n-\frac{1}{2}} \cdot (t-1)^{2n} dt \right], \quad (8)$$

qui est précisément l'inversion de (7).

§ 22. Sur l'intégrale définie $\int_{-1}^{+1} P_{\nu, n}(x) P_{\nu, r}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx$.

La formule différentielle § 21, (1) nous permet de déduire une formule intégrale très intéressante et fondamentale dans les recherches qui nous occupent ici.

A cet effet, prenons pour point de départ l'intégrale définie

$$I = \int_{-1}^{+1} f(x) P_{\nu, n}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx = \frac{(-2)^n \Gamma(n+\nu) \Gamma(n+2\nu)}{n! \Gamma(\nu) \Gamma(2n+2\nu)} \cdot \left[\int_{-1}^{+1} f(x) D_x^n [(1-x^2)^{\nu+n-\frac{1}{2}}] dx \right], \quad (1)$$

puis intégrons n fois par parties, nous aurons immédiatement la formule fondamentale susdite, savoir:

$$\int_{-1}^{+1} f(x) P_{\nu, n}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx = \frac{2^n \Gamma(\nu+n) \Gamma(2\nu+n)}{n! \Gamma(\nu) \Gamma(2n+2\nu)} \cdot \int_{-1}^{+1} f^{(n)}(x) (1-x^2)^{n+\nu-\frac{1}{2}} dx, \quad (2)$$

de laquelle nous avons à déduire une suite d'autres résultats, dont la plupart sont très connus mais démontrés à l'aide de procédés très différents.

1°. $\nu = 0$, $x = \cos \theta$; un simple calcul nous conduira à cette formule remarquable due à JACOBI¹⁾:

$$\int_0^\pi f(\cos \theta) \cos(n\theta) d\theta = \frac{1}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)} \cdot \int_0^\pi f^{(n)}(\cos \theta) (\sin \theta)^{2n} d\theta. \quad (3)$$

2°. $\nu = 1$, $x = \cos \theta$ et $n-1$ au lieu de n ; nous obtenons la formule

$$\int_0^\pi f(\cos \theta) \sin(n\theta) \cos \theta d\theta = \frac{n}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)} \cdot \int_0^\pi f^{(n-1)}(\cos \theta) (\sin \theta)^{2n} d\theta \quad (4)$$

qui est analogue à celle de JACOBI.

3°. La formule (2) donnera immédiatement ce théorème essentiel:

Supposons que $f(x)$ soit un polynôme entier de x d'un degré égal à $n-1$ au plus, la valeur de l'intégrale (1) est égale à zéro.

4°. Posons particulièrement $f(x) = P^{\nu, r}(x)$, nous aurons:

$$D_x^r P^{\nu, r}(x) = \frac{2^r \cdot \Gamma(r + \nu)}{\Gamma(\nu)},$$

d'où, en vertu de (2), cette formule singulière:

$$\int_{-1}^{+1} P^{\nu, n}(x) P^{\nu, r}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx = \begin{cases} 0 \\ \frac{\pi \Gamma(n+2\nu)}{2^{2\nu-1} \cdot (\nu+n) \cdot n! (\Gamma(\nu))^2} \end{cases}, \quad (5)$$

selon que $r \geq n$ ou $r = n$; le cas particulier $\nu = \frac{1}{2}$ appartient à LEGENDRE²⁾.

5°. Mettons dans (5) $\nu = 0$, $x = \cos \theta$, il en résulte la formule d'EULER:

$$\int_0^\pi \cos(n\theta) \cos(r\theta) d\theta = \begin{cases} 0 \\ \frac{\pi}{2} \end{cases}, \quad (6)$$

tandis que l'hypothèse $\nu = 1$, $x = \cos \theta$ donnera de même:

$$\int_0^\pi \sin(n\theta) \sin(r\theta) d\theta = \begin{cases} 0 \\ \frac{\pi}{2} \end{cases}, \quad (7)$$

formule qui est également due à EULER.

6°. Supposons que la série infinie ou finie

$$f(x) = \Gamma(\nu) \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} a_s \cdot P^{\nu, s}(x) \quad (8)$$

soit convergente dans l'intervalle $-1 < x < +1$ et intégrable terme à terme de $x = -1$ à $x = +1$, il résulte, en vertu de (5), cette détermination du coefficient général a_n :

¹⁾ Journal de Crelle, t. 15; 1836.

²⁾ Histoire de l'Académie de Paris 1784, p. 373 et 1789, p. 384.

$$\int_{-1}^{+1} f(x) P^{\nu, n}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx = \frac{\pi I'(n+2\nu)}{2^{2\nu-1} (\nu+n) n! I(\nu)} \cdot a_n, \quad (9)$$

d'où, en vertu de (2), cette autre expression:

$$a_n = \frac{2^{n+2\nu-1} I'(\nu+n+1)}{\pi I'(2\nu+2n)} \cdot \int_{-1}^{+1} f^{(n)}(x) (1-x^2)^{\nu+n-\frac{1}{2}} dx. \quad (10)$$

Posons par exemple $f(x) = x^n$, une représentation de la forme (8) est évidemment possible, et la série correspondante deviendra finie en se composant des $n+1$ premiers termes seulement; appliquons (10), et des propriétés très connues de la fonction gamma et de l'intégrale *eulérienne* de première espèce, il résultera la formule cherchée:

$$x^n = \frac{n! I(\nu)}{2^n} \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{n-2s+\nu}{s! I(\nu+n-s+1)} \cdot P^{\nu, n-2s}(x) \quad (11)$$

qui peut être déduite immédiatement aussi à l'aide de § 17, (8).

7°. Considérons encore la formule § 19, (4), puis remarquons que le produit $L^{\nu, n}(x) \cdot P^{\nu, n}(x)$ est une fonction *impaire* de x , la formule (5) donnera ce théorème qui est nouveau, je crois:

Supposons $\Re(\nu) > -\frac{1}{2}$, puis désignons par n et p deux nombres entiers, nous aurons:

$$\int_{-1}^{+1} Q^{\nu, n}(x) \cdot P^{\nu, n+2p}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx = \begin{cases} 0 \\ \frac{(-1)^n \sqrt{\pi^3} I'(n+2\nu)}{(2\nu+2n) \cdot n! I(\nu)} \cdot e^{\mp \nu \pi i}, \end{cases} \quad (12)$$

selon que $p \geq 0$ ou $p = 0$.

En effet, nous savons, en vertu de § 7, (11) et § 19, (4), que les deux intégrales définies

$$\int_{-1}^{+1} Q^{\nu, n}(x) \cdot P^{\nu, n+2p}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx, \quad \int_{-1}^{+1} L^{\nu, n}(x) \cdot P^{\nu, n+2p}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx$$

ont un sens toutes les deux avec la restriction susdite concernant la valeur du paramètre ν .

Or, l'existence de notre formule (12) montre clairement que la coupure de HEINE qui supprime notre chemin d'intégration n'est pas admissible.

§ 23. Développement divers de $P^{\nu, n}(\cos \theta)$.

Pour mettre en pleine lumière la propriété que possède la fonction ultrasphérique $P^{\nu, n}(\cos \theta)$ d'être une généralisation des fonctions trigonométriques, il nous paraît utile de réunir dans un paragraphe particulier les développements divers de cette fonction qui peuvent être déduits des formules générales que nous venons d'établir dans le *Chapitre II* de ce Mémoire.

1°. La formule § 11, (11) donnera pour $x = i \sin \theta$ ce développement:

$$P^{\nu, 2n}(\cos \theta) = \frac{(-1)^n 2^{2n} \cdot \Gamma(\nu+2n) (\sin \theta)^{2n}}{\Gamma(\nu) (2\nu)!} \cdot F\left(-n, -\nu-n+\frac{1}{2}, 1-\nu-2n, \frac{1}{\sin^2 \theta}\right), \quad (1)$$

d'où il résulte pour $\nu = 0$, $\nu = 1$ les deux formules plus particulières

$$\cos(2n\theta) = (-1)^n 2^{2n} (\sin \theta)^{2n} \cdot F\left(-n, -n+\frac{1}{2}, 1-2n, \frac{1}{\sin^2 \theta}\right) \quad (2)$$

$$\sin(2n+1)\theta = (-1)^n 2^{2n} (\sin \theta)^{2n+1} \cdot F\left(-n, -n-\frac{1}{2}, -2n, \frac{1}{\sin^2 \theta}\right). \quad (3)$$

2°. Posons dans § 12, (5) $x = e^{i\theta}$, puis remarquons que les coefficients aux indices p et $n-p$ de la série hypergéométrique qui figure au second membre sont égaux, nous aurons sans peine la formule

$$P^{\nu, n}(\cos \theta) = \frac{1}{(\Gamma(\nu))^2} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \frac{\Gamma(\nu+s) \Gamma(\nu+n-s)}{s! (n-s)!} \cdot \cos(n-2s)\theta, \quad (4)$$

d'où, en posant $\nu = 1$, la formule élémentaire très connue:

$$\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} = \sum_{s=0}^{s=n} \cos(n-2s)\theta. \quad (5)$$

3°. La formule § 13, (8) donnera dans ce cas particulier

$$(x^2+1)^n \cdot P^{\nu, n}\left(\frac{1-x^2}{1+x^2}\right) = \frac{\Gamma(n+2\nu)}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(-n, -n-\nu+\frac{1}{2}, \nu+\frac{1}{2}, -x^2\right), \quad (6)$$

d'où, en mettant $x = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \theta$

$$P^{\nu, n}(\cos \theta) = \frac{\Gamma(n+2\nu) (\cos \frac{1}{2} \theta)^{2n}}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(-n, -n-\nu+\frac{1}{2}, \nu+\frac{1}{2}, -\operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} \theta\right), \quad (7)$$

formule dont le cas particulier $\nu = \frac{1}{2}$ appartient à MURPHY; posons encore $\nu = 0$, il résulte:

$$\cos(n\theta) = \left(\cos \frac{1}{2} \theta\right)^{2n} \cdot F\left(-n, -n+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} \theta\right), \quad (8)$$

tandis que l'hypothèse $\nu = 1$ donnera de même:

$$\frac{\sin(n+1)\theta}{(\sin \theta)} = (n+1) \left(\cos \frac{1}{2} \theta\right)^{2n} \cdot F\left(-n, -n-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} \theta\right). \quad (9)$$

4°. Appliquons ensuite les formules § 14, (6), (12), nous aurons respectivement:

$$P^{\nu, n}(\sqrt{1-x}) = \frac{\Gamma(n+2\nu)}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(-\frac{n}{2}, \frac{n}{2}+\nu, \nu+\frac{1}{2}, x\right) \quad (10)$$

$$\frac{P^{\nu, n}(\sqrt{1-x})}{\sqrt{1-x}} = \frac{\Gamma(n+2\nu)}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(\frac{1-n}{2}, \frac{1+n}{2}+\nu, \nu+\frac{1}{2}, x\right), \quad (11)$$

d'où pour $x = \sin^2 \theta$:

$$P^{\nu, n}(\cos \theta) = \frac{\Gamma(n+2\nu)}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(-\frac{n}{2}, \frac{n}{2} + \nu, \nu + \frac{1}{2}, \sin^2 \theta\right) \quad (12)$$

$$P^{\nu, n}(\cos \theta) = \frac{\Gamma(n+2\nu) \cos \theta}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(\frac{1-n}{2}, \frac{1+n}{2} + \nu, \nu + \frac{1}{2}, \sin^2 \theta\right), \quad (13)$$

de sorte que les hypothèses $\nu = 0$, $\nu = 1$ donnent ces deux groupes de développements classiques :

$$\cos(n\theta) = F\left(-\frac{n}{2}, \frac{n}{2}, \frac{1}{2}, \sin^2 \theta\right) \quad (14)$$

$$\cos(n\theta) = \cos \theta \cdot F\left(\frac{1-n}{2}, \frac{1+n}{2}, \frac{1}{2}, \sin^2 \theta\right) \quad (15)$$

$$\sin(n+1)\theta = (n+1) \sin \theta \cdot F\left(-\frac{n}{2}, \frac{n}{2} + 1, \frac{3}{2}, \sin^2 \theta\right) \quad (16)$$

$$\sin(n+1)\theta = (n+1) \sin \theta \cos \theta \cdot F\left(\frac{1-n}{2}, \frac{3+n}{2}, \frac{3}{2}, \sin^2 \theta\right) \quad (17)$$

5°. Remarquons enfin que les formules § 18, (6) et § 6, (9) donnent immédiatement ce développement en série de TAYLOR :

$$P^{\nu, n}(1+x) = \frac{\Gamma(n+2\nu)}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(-n, n+2\nu, \nu + \frac{1}{2}, -\frac{x}{2}\right), \quad (18)$$

il résulte, pour $x = -2 \sin^2 \frac{1}{2} \theta$, la formule nouvelle :

$$P^{\nu, n}(\cos \theta) = \frac{\Gamma(n+2\nu)}{n! \Gamma(2\nu)} \cdot F\left(-n, n+2\nu, \nu + \frac{1}{2}, \sin^2 \frac{1}{2} \theta\right), \quad (19)$$

d'où pour $\nu = 0$, $\nu = 1$ les deux formules (14) et (16) qui correspondent à une valeur paire de n .

CHAPITRE IV.

Les séries neumanniennes.

§ 24. Développement de Heine pour $1 : (y-x)$.

Dans le § 20 nous avons développé une série de puissances particulière selon des fonctions P ; pour étudier le développement analogue d'une série de puissances générale, nous avons tout d'abord à développer dans une telle série la fonction

$$\frac{1}{y-x} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{x^s}{y^{s+1}}, \quad |x| < |y|. \quad (1)$$

A cet effet, appliquons à tous les termes du second membre de (1) la formule § 22, (11), nous aurons une série à double entrée \mathcal{A} . Or, supposons pour un instant qu'il soit permis de ranger les termes de \mathcal{A} de sorte que nous réunissions tous les

termes qui contiennent la même fonction ultrasphérique $P^{\nu, n}(x)$, il résulte un développement de cette forme:

$$\frac{1}{y-x} = \frac{2^{2\nu} \Gamma(\nu)}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (s+\nu) Q^{1-\nu, 2\nu+s-1}(y) \cdot P^{\nu, s}(x). \quad (2)$$

Pour démontrer maintenant d'une manière rigoureuse la formule (2), mettons

$$\xi = x \pm \sqrt{x^2-1}, \quad \eta = y \pm \sqrt{y^2-1}, \quad (3)$$

où ξ et η sont à déterminer de sorte que $|\xi| > 1$, $|\eta| > 1$; les formules démontrées dans les §§ 12, 16 donnent immédiatement cette proposition fondamentale dans les recherches qui nous occupent ici:

La série infinie qui figure au second membre de (2) est absolument convergente, pourvu que $|\xi| > 1$, $|\eta| > 1$ et $|\xi| < |\eta|$.

Cela posé, nous avons à déterminer la somme de cette série absolument convergente.

A cet effet, mettons $y = 1:z$ et différencions $n+1$ fois par rapport à z la série ainsi obtenue, ce qui est permis; nous obtenons en mettant ensuite $x = 0$ précisément l'expression qui figure au second membre de § 22, (11), c'est-à-dire la puissance x^n ; telle est la démonstration rigoureuse de la formule (2).

Posons particulièrement dans (2) $\nu = \frac{1}{2}$; la formule ainsi obtenue est due à HEINE¹⁾; dans le § 27 nous avons à donner une généralisation remarquable de (2).

Considérons ici quelques autres cas particuliers de (2); posons d'abord $\nu = 0$, il résulte:

$$\frac{1}{y-x} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \varepsilon_s \cdot Q^{1, s-1}(y) \cdot \cos(sx), \quad (4)$$

où il faut admettre $\varepsilon_0 = 1$ mais généralement, pour $s > 0$, $\varepsilon_s = 2$.

L'hypothèse $\nu = 1$ donnera de même cette formule analogue:

$$\frac{\sin x}{y-x} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (s+1) \cdot Q^{0, s+1}(y) \cdot \sin(s+1)x. \quad (5)$$

§ 25. Théorème général de C. Neumann.

Considérons maintenant une fonction $f(x)$ qui est holomorphe à l'intérieur de l'ellipse, pour $x = \xi + i\eta$,

$$\frac{\xi^2}{a^2} + \frac{\eta^2}{a^2-1} = 1 \quad (1)$$

qui a ses foyers dans les points $(\pm 1, 0)$, et dont la circonférence prise dans le sens direct est désignée par \mathfrak{E} ; le théorème fondamental de CAUCHY donnera:

¹⁾ Handbuch, I. I, p. 197.

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{\mathcal{C}} \frac{f(y)}{y-x} dy. \quad (2)$$

Cela posé, introduisons dans l'intégrale curviligne qui figure au second membre de (2) le développement § 24, (2), il résulte une série de cette forme :

$$f(x) = \Gamma(\nu) \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (s+\nu) A_s \cdot P^{\nu, s}(x) \quad (3)$$

qui est convergente à l'intérieur de l'ellipse (1), tandis qu'il faut admettre :

$$A_n = \frac{2^{2\nu}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{\mathcal{C}} Q^{1-\nu, n+2\nu-1}(y) f(y) dy. \quad (4)$$

Appliquons ensuite la formule intégrale § 22, (5), il résulte, en vertu de (3), pour A_n cette autre expression :

$$A_n = \frac{n!}{\pi} \cdot \frac{\Gamma(\nu) 2^{2\nu-1}}{\Gamma(n+2\nu)} \cdot \int_{-1}^{+1} f(x) P^{\nu, n}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx, \quad (5)$$

ou bien, à l'aide de § 22, (2) :

$$A_n = \frac{2^{2\nu+n-1} \cdot \Gamma(\nu+n)}{\pi \cdot \Gamma(2n+2\nu)} \cdot \int_{-1}^{+1} f^{(n)}(x) (1-x^2)^{\nu+n-\frac{1}{2}} dx. \quad (6)$$

Il est évident qu'il faut admettre généralement dans (5) et (6) que $\Re(\nu) > -\frac{1}{2}$.

Ces résultats obtenus, nous avons démontré ce théorème général de C. NEUMANN¹⁾ :

Supposons holomorphe à l'intérieur de l'ellipse (1) la fonction $f(x)$, les formules (3), (4), (5) et (6) nous donnent le développement de $f(x)$ en série de fonctions $P^{\nu, n}(x)$, série qui est convergente à l'intérieur de l'ellipse susdite.

Considérons encore particulièrement le cas, où $f(x)$ est holomorphe à l'intérieur du cercle $|x| = \rho$, $\rho > 1$, puis mettons :

$$f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots, \quad |x| < \rho \quad (7)$$

la formule (4) donnera immédiatement pour le coefficient général A_n cette expression

$$A_n = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(n+2s)!}{2^{n+2s} \cdot s! \Gamma(\nu+n+s+1)} \cdot a_{n+2s}. \quad (8)$$

Inversement, supposons convergente la série (3), nous aurons une série de puissances de la forme (7), où le coefficient général a_n se détermine comme suit

$$a_n = \frac{2^n \Gamma(\nu+n)}{n!} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s \binom{\nu+n+s-1}{s} \cdot (\nu+n+2s) \cdot A_{n+2s}, \quad (9)$$

série qui est convergente à l'intérieur du cercle $|x| = a^2 - 1$, pourvu que l'ellipse (1) soit l'ellipse de convergence de la série (3).

¹⁾ Ueber die Entwicklung einer Funktion mit imaginärem Argument nach den Kugelfunktionen erster und zweiter Art, p. 10; Halle 1862.

Considérons par exemple la fonction

$$f(x) = \frac{1}{1 + 4x^2};$$

l'ellipse (1) correspondante à l'équation

$$\frac{\xi^2}{5} + \frac{\eta^2}{1} = 4,$$

et cet exemple montre clairement que le théorème de NEUMANN n'est pas applicable seulement pour les séries de puissances (7) mais qu'il a une portée beaucoup plus étendue.

Considérons encore la fonction exponentielle; il en résulte cette série *neumannienne*:

$$e^{ax} = \Gamma(\nu) \left(\frac{2}{a}\right)^\nu \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} i^s (\nu + s) J^{\nu+s}(a) \cdot P^{\nu, s}(x) \quad (10)$$

qui est convergente pour des valeurs finies quelconques de a et x .

La formule générale (10) appartient à feu M. GEGENBAUER¹⁾, tandis que les cas particuliers $\nu=0$, $\nu=\frac{1}{2}$ ont été trouvés respectivement par JACOBI¹⁾ et par M. BAUER¹⁾.

§ 26. Développement de $P^{\rho, n}(ax)$.

Comme première application du théorème général que nous venons de démontrer, nous avons à considérer la série finie obtenue, en vertu de § 24, (8), pour le polynôme $P^{\rho, n}(ax)$. Nous aurons immédiatement:

$$P^{\rho, n}(ax) = \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\rho)} \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} (-1)^s (\nu + n - 2s) \cdot \frac{\Gamma(\rho + n - s)}{s! \Gamma(\nu + n - 2s + 1)} \cdot a^{n-2s} \cdot \left. \begin{aligned} & \cdot F(\rho + n - s, -s, \nu + n - 2s + 1, a^2) \cdot P^{\nu, n-2s}(x), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

où F désigne la série hypergéométrique ordinaire.

Posons particulièrement dans (1) $a=1$; la formule de GAUSS

$$F(a, \beta, \gamma, 1) = \frac{\Gamma(\gamma) \Gamma(\gamma - a - \beta)}{\Gamma(\gamma - a) \Gamma(\gamma - \beta)}$$

donnera cette formule élégante, que je crois nouvelle:

$$P^{\rho, n}(x) = \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma(\rho)} \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s (\nu + n - 2s) \Gamma(\rho + n - s)}{\Gamma(\nu + n - s + 1)} \cdot \binom{\nu - \rho}{s} \cdot P^{\nu, n-2s}(x) \quad (2)$$

et dont on peut déduire une suite d'autres formules plus particulières parmi lesquelles nous avons à étudier les suivantes:

¹⁾ Voir mon Handbuch der Zylinderfunktionen, p. 277; 1904.

1°. $\rho = \nu + p$, où p désigne un positif entier. La formule différentielle § 6, (9) donnera immédiatement :

$$D_x^p P^{\nu, n+p}(x) = 2^\nu \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s (\nu + n - 2s) \cdot \Gamma(\nu + n + p - s)}{\Gamma(\nu + n - s + 1)} \cdot \binom{-p}{s} \cdot P^{\nu, n-2s}(x), \quad (3)$$

dont le cas particulier $\nu = \frac{1}{2}$, $p = 1$ appartient à CHRISTOFFEL¹⁾.

2°. $\rho = 0$ ou $\rho = 1$. Les formules § 20, (5) et (7) donnent respectivement ces deux développements intéressants :

$$\frac{2 \cos(n\theta)}{n} = \Gamma(\nu) \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s (\nu + n - 2s) (n - s - 1)!}{\Gamma(\nu + n - s + 1)} \cdot \binom{\nu}{s} \cdot P^{\nu, n-2s}(\cos \theta) \quad (4)$$

$$\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} = \Gamma(\nu) \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s (\nu + n - 2s) (n - s)!}{\Gamma(\nu + n - s + 1)} \cdot \binom{\nu-1}{s} \cdot P^{\nu, n-2s}(\cos \theta), \quad (5)$$

dont le cas particulier $\nu = \frac{1}{2}$ était connu déjà par LEGENDRE²⁾ et LAPLACE³⁾; posons encore dans (5) $\nu = 0$, il résulte une formule élémentaire très connue.

3°. $\nu = 0$, $\nu = 1$. Pour obtenir les formules inverses de (4) et (5) mettons dans (2) $\nu = 0$ ou $\nu = 1$, ce qui donnera respectivement :

$$P^{\rho, n}(\cos \theta) = (-1)^n \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \varepsilon_{n-2s} \cdot \binom{-\rho}{s} \binom{-\rho}{n-s} \cdot \cos(n-2s)\theta \quad (6)$$

$$P^{\rho, n}(\cos \theta) \sin \theta = (-1)^n \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{n-2s+1}{n-s+1} \cdot \binom{-\rho}{s} \binom{1-\rho}{n-s} \cdot \sin(n-2s+1)\theta; \quad (7)$$

dans (6) il faut admettre comme ordinairement $\varepsilon_0 = 1$, mais généralement $\varepsilon_s = 2$, pour $s > 0$.

§ 27. Développement de $(a + bx)^{-\rho}$.

Pour donner une autre application du théorème général de C. NEUMANN, considérons cette série de puissances :

$$(a + bx)^{-\rho} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \binom{-\rho}{s} a^{-\rho-s} \cdot b^s x^s, \quad (1)$$

¹⁾ Thèse de doctorat; Berlin 1856.

²⁾ Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, t. II, p. 702; 1904.

³⁾ Id.

où il faut admettre $|b| > |a|$, de sorte que l'ellipse de convergence de la série *neumannienne* correspondante a son plus grand axe égal à

$$\frac{1}{2} \left(\left| \frac{b}{a} \right| + \left| \frac{a}{b} \right| \right),$$

tandis que le coefficient général de la série susdite

$$(a + bx)^{-\rho} = \Gamma(\nu) \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (s + \nu) A_s \cdot P^{\nu, s}(x) \quad (2)$$

se détermine comme il suit:

$$A_p = a^{-\rho} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(p+2s)! \binom{-\rho}{p+2s}}{s! \Gamma(\nu+p+s+1) 2^{p+2s}} \cdot \left(\frac{b}{a} \right)^{p+2s}$$

ou, ce qui est la même chose:

$$A_p = \frac{(-1)^p a^{-\rho} \cdot \rho(\rho+1) \dots (\rho+p-1)}{2^p \cdot \Gamma(\nu+p+1)} \cdot \left(\frac{b}{a} \right)^p \cdot F\left(\frac{p+\rho}{2}, \frac{p+\rho+1}{2}, \nu+p+1, \frac{b^2}{a^2}\right), \quad (3)$$

d'où, pourvu que ρ ne soit pas égal à zéro ou à un négatif entier:

$$A_p = \frac{(-1)^p a^{-\rho-p} b^p \Gamma(\rho+p)}{\Gamma(\rho) \Gamma(\nu+p+1) 2^p} \cdot F\left(\frac{p+\rho}{2}, \frac{p+\rho+1}{2}, \nu+p+1, \frac{b^2}{a^2}\right);$$

appliquons ensuite la formule § 5, (6), il résulte finalement cette formule élégante:

$$(a + bx)^{-\rho} = \frac{2^{2\nu-\rho} \Gamma(\nu)}{\Gamma(\rho) \Gamma(\pi) b^p} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (2\nu+2s) Q^{\rho-\nu, 2\nu-\rho+s}\left(\frac{a}{b}\right) \cdot P^{\nu, s}(x) \quad (4)$$

qui nous permet de déduire immédiatement d'autres formules plus particulières que l'on démontre ordinairement en suivant des méthodes très différentes et peu systématiques. Nous avons à considérer ici les cas particuliers suivants de (4):

1°. $a = y$, $b = -1$; il résulte la formule intéressante:

$$\frac{1}{(y-x)^\rho} = \frac{2^{2\nu} \Gamma(\nu)}{\Gamma(\rho) \sqrt{\pi}} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (\nu+s) Q^{\rho-\nu, 2\nu-\rho+s}(y) \cdot P^{\nu, s}(x), \quad (5)$$

due à GEGENBAUER¹⁾; l'hypothèse $\rho = 1$ nous conduira à la formule § 24, (2) de HEINE, tandis que l'hypothèse $\rho = 2\nu$ nous conduira à une autre formule intéressante.

2°. $b = \sqrt{a^2-1}$, $\rho = -n$, où n désigne un positif entier. Ici nous avons à appliquer la formule (3), ce qui donnera:

$$A_p = \frac{a^{n-p} (a^2-1)^{\frac{p}{2}} \cdot n!}{(n-p)! \Gamma(\nu+p+1) 2^p} \cdot F\left(\frac{p-n}{2}, \frac{p-n+1}{2}, \nu+p+1, \frac{a^2-1}{a^2}\right),$$

d'où, en vertu de § 15, (5):

¹⁾ Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 23, p. 513; 1891.

$$A_p = \frac{n! \Gamma(\nu + p + \frac{1}{2}) 2^{2\nu+p}}{\sqrt{\pi} \cdot \Gamma(2\nu + n + p + 1)} \cdot (a^2 - 1)^{\frac{p}{2}} \cdot P^{\nu+p+\frac{1}{2}, n-p}(a),$$

de sorte que la formule différentielle § 6, (9) donnera immédiatement la formule cherchée¹⁾:

$$(a + x \sqrt{a^2 - 1})^n = \frac{n! \Gamma(\nu + \frac{1}{2}) \Gamma(\nu) 2^{2\nu}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(\nu+s) (a^2-1)^{\frac{s}{2}}}{\Gamma(2\nu+n+s+1)} \cdot \left. \begin{aligned} & D_a^s P^{\nu+\frac{1}{2}, n}(a) \cdot P^{\nu, s}(x), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

d'où pour $\nu = 0$, $x = \cos \varphi$ cette formule célèbre²⁾:

$$(a + \cos \varphi \sqrt{a^2 - 1})^n = n! \sum_{s=0}^{s=n} \frac{\varepsilon_s \cdot (a^2 - 1)^{\frac{s}{2}}}{(n+s)!} D_a^s P^n(a) \cdot \cos(s\varphi), \quad (7)$$

où il faut admettre $\varepsilon_0 = 1$, mais généralement pour $s \geq 1$, $\varepsilon_s = 2$.

3°. $b = \sqrt{a^2 - 1}$, $\rho = -n - 1 + 2\nu$, où n désigne un positif entier. La formule § 15, (5), donnera, en vertu de (4):

$$(a + x \sqrt{a^2 - 1})^{n+1-2\nu} = \frac{n! \Gamma(\nu) (a^2 - 1)^{-\nu}}{(\Gamma(2\nu + n + 1))^2} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s (\nu + s) \Gamma(n + s + 2\nu + 1)}{(a^2 - 1)^{\frac{s}{2}}} \cdot \left. \begin{aligned} & D_a^{-s} P^{\nu+\frac{1}{2}, n}(a) \cdot P^{\nu, s}(x), \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

d'où, en mettant $\nu = 0$, $x = \cos \varphi$, cette formule célèbre³⁾:

$$(a + \cos \varphi \cdot \sqrt{a^2 - 1})^{n+1} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \varepsilon_s (n+s)!}{(a^2 - 1)^{\frac{s}{2}}} \cdot D_a^{-s} P^n(a) \cdot \cos(s\varphi), \quad (9)$$

où ε_s a la même signification que dans (7).

§ 28. Sur quelques formules intégrales.

Après avoir donné dans les paragraphes précédants une suite de séries *neumanniennes* plus particulières nous avons à appliquer à de telles séries l'expression intégrale § 25, (5) pour le coefficient général A_n , procédé que nous conduira immédiatement à des généralisations d'une suite de formules connues.

1°. La formule § 20, (2) donnera:

$$A^n = \frac{2^{2\nu-1} \cdot (\nu+n) (\Gamma(\nu))^2 n!}{\pi \Gamma(n+2\nu)} \cdot \int_0^\pi \frac{P^{\nu, n}(\cos \varphi) (\sin \varphi)^{2\nu}}{(1 - 2x \cos \varphi + x^2)^\nu} d\varphi, \quad (1)$$

où il faut admettre $\Re(\nu) > 0$.

¹⁾ HEINE: Handbuch, t. I, p. 454; 1878.

²⁾ loc. cit. p. 200.

³⁾ loc. cit. p. 204.

2°. Appliquons la formule § 24, (10), il résulte pour la fonction cylindrique de premières espèce cette représentation intégrale:

$$i^n \cdot J^{\nu+n}(\rho) = \frac{2^{2\nu-1} \Gamma(\nu) n!}{\pi \Gamma(n+2\nu)} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \cdot \int_0^\pi e^{ix \cos \varphi} P^{\nu, n}(\cos \varphi) (\sin \varphi)^{2\nu} d\varphi, \quad (2)$$

ce qui n'est autre chose qu'une généralisation de la formule célèbre de BESSEL¹⁾, obtenue de (2) en y mettant $n=0$.

Il est à remarquer que M. O.-A. SMITH²⁾ a donné récemment pour la même fonction cylindrique une expression intégrale de la même forme que (2) mais contenant la fonction $Q^{\nu, n}(\cos \varphi)$.

3°. Pour la fonction hypergéométrique particulière introduite dans la formule § 25, (1) nous aurons de la même manière cette expression intégrale:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\Gamma(\rho+n-s) x^{n-2s}}{(n-s)! \Gamma(\nu+n-2s)} \cdot F(\rho+n-s, -s, \nu+2n-2s+1, x^2) = \\ & = \frac{2^{2\nu-1} (n-2s)! \Gamma(\nu) \Gamma(\rho)}{\pi \Gamma(n+2\nu)} \cdot \int_0^\pi P^{\rho, n}(x \cos \varphi) P^{\nu, n-2s}(\cos \varphi) (\sin \varphi)^{2\nu} d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

4°. Appliquons ensuite la formule § 27, (5), il résulte pour la fonction métasphérique générale une expression de la forme

$$Q^{\rho-\nu, 2\nu-\rho+n}(y) = \frac{n! \Gamma(\nu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(n+2\nu)} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{P^{\nu, n}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}}}{(y-x)^\rho} dx, \quad (4)$$

ce qui donnera pour $\nu = \frac{1}{2}$, $\rho = 1$ l'intégrale de F.-E. NEUMANN³⁾.

5°. La formule § 26, (6) donnera de même cette formule remarquable:

$$P^{\nu+\frac{1}{2}, n}(\rho) = \frac{\Gamma(2\nu+n+1)}{n! \Gamma(\nu+1) \left(\Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\right)^2} \cdot \int_0^\pi (x + \cos \varphi \cdot \sqrt{x^2-1})^n (\sin \varphi)^{2\nu} d\varphi, \quad (5)$$

d'où, pour $\nu=0$, la célèbre formule de LAPLACE⁴⁾.

6°. Nous avons encore à appliquer la série § 26, (7), d'où:

$$\frac{P^{\nu+\frac{1}{2}, n}(x)}{(1-x^2)^\nu} = \frac{\Gamma(2\nu+n+1)}{\sqrt{\pi} n! \Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right) \Gamma(\nu+1)} \cdot \int_0^\pi \frac{(\sin \varphi)^{2\nu} d\varphi}{(x + \cos \varphi \cdot \sqrt{x^2-1})^{n+1-2\nu}}, \quad (6)$$

ce qui donnera, pour $\nu=0$, la formule de JACOBI⁵⁾.

Cela posé, écrivons maintenant sous cette forme la formule (5):

¹⁾ Voir mon Handbuch der Zylinderfunktionen, p. 51; 1904.

²⁾ Dans un mémoire qui paraîtra prochainement dans le Giornale di Matematiche.

³⁾ Beiträge zur Theorie der Kugelfunktionen, p. 1; Leipzig 1878.

⁴⁾ HEINE: Handbuch, t. I, p. 35; 1878.

⁵⁾ loc. cit. p. 36.

$$\frac{t^n \cdot P^{\nu+\frac{1}{2}, n}(x)}{\Gamma(2\nu+n+1)} = \frac{1}{\Gamma(\nu+1) \left(\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \right)^2} \cdot \int_0^\pi \frac{(tx + t \cos \varphi \cdot \sqrt{x^2-1})^n}{n!} \cdot (\sin \varphi)^{2\nu} d\varphi,$$

puis mettons-y successivement $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, une addition de toutes les formules ainsi obtenues donnera, en vertu de (2), ce développement en série *neumannienne*:

$$\frac{\Gamma(2\nu+1)}{2^{2\nu}} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{t^s \cdot P^{\nu+\frac{1}{2}, s}(x)}{\Gamma(2\nu+s+1)} = e^{-tx} \cdot J^\nu(t\sqrt{1-x^2}) \cdot \left(\frac{2}{t\sqrt{1-x^2}} \right)^\nu, \quad (7)$$

dont le cas particulier $\nu = 0, t = 1$ appartient à CATALAN¹⁾.

Appliquons ensuite à la formule (7) la méthode précédente, il résulte cette autre représentation intégrale:

$$\frac{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\nu+1)} \cdot \int_0^\pi e^{-t \cos \varphi} J^\nu(t \sin \varphi) P^{\nu+\frac{1}{2}, n}(\cos \varphi) d\varphi = \frac{t^{\nu+n}}{2^{3\nu} \cdot \left(\nu+n+\frac{1}{2}\right) \cdot n!}, \quad (8)$$

Combinons maintenant les formules (1) et (7), il en résultera cette autre:

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(tx)^s}{s! (2s+1)} = \frac{1}{2} \cdot \int_0^\pi \frac{e^{-t \cos \varphi} J^0(t \cos \varphi) \sin \varphi}{\sqrt{1-2x \cos \varphi + x^2}} d\varphi, \quad (9)$$

qui est, je crois, nouvelle.

L'analogie entre la série qui figure au premier membre de (9) et la célèbre fonction de KRAMP:

$$K(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s x^{2s+1}}{s! (2s+1)} \quad (10)$$

saute aux yeux.

§ 29. Sur la série neumannienne obtenue pour $f(ax)$.

En terminant ces recherches, nous avons à développer encore quelques propriétés générales d'une série *neumannienne*.

A cet effet, supposons égal à r le rayon de convergence de la série de puissances

$$f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots, \quad (1)$$

puis désignons par a une quantité finie telle que $|a| < r$, nous aurons une série *neumannienne* de la forme suivante:

$$f(ax) = \Gamma(\nu) \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (\nu+s) A^{\nu, s}(a) \cdot P^{\nu, s}(x) \quad (2)$$

qui est convergente à l'intérieur de l'ellipse

$$\left(\frac{\frac{\xi^2}{2} + \frac{|a|}{2r}}{\frac{r}{2|a|} + \frac{|a|}{2r}} \right)^2 + \left(\frac{\frac{\xi^2}{2} - \frac{|a|}{2r}}{\frac{r}{2|a|} - \frac{|a|}{2r}} \right)^2 = 1, \quad (3)$$

¹⁾ Sur les fonctions X_n , p. 14. Mém. de l'Acad. de Belgique, t. 44; 1881.

et où nous avons posé pour abrégé :

$$A^{\nu, n}(a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(n+2s)!}{s! \Gamma(\nu+n+s+1)} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{n+2s} \quad (4)$$

ou bien, sous forme d'une intégrale définie :

$$A^{\nu, n}(a) = \frac{2^{2\nu-2} n! \Gamma(\nu)}{\pi \Gamma(n+2\nu)} \cdot \int_{-1}^{+1} P^{\nu, n}(x) f(ax) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx. \quad (5)$$

Cela posé, nous aurons aussi un développement de cette forme :

$$f(a\beta x) = \Gamma(\rho) \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (\rho+s) A^{\rho, s}(a) P^{\rho, s}(\beta x), \quad (6)$$

convergente pourvu que $|a| < r$ et que βx soit situé à l'intérieur de l'ellipse (3). Multiplions ensuite par

$$P^{\rho, n}(x) (1-x^2)^{\rho-\frac{1}{2}}$$

les deux membres de (6), puis intégrons de $x = -1$ à $x = +1$, il résulte, en vertu de (5) et § 28, (3) ce développement :

$$A^{\rho, n}(a\beta) = \frac{\beta^n}{\Gamma(\rho+n+1)} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (\rho+n+2s) \cdot \frac{\Gamma(\nu+n+s)}{s!} \cdot \left. \begin{aligned} & \cdot F(\nu+n+s, -s, \rho+n+1, \beta^2) \cdot A^{\nu, n+2s}(a) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

qui est vrai pourvu que $|a| < r$ et que β soit situé à l'intérieur de l'ellipse (3).

Posons particulièrement dans (7) $\beta = 1$, il résulte :

$$A^{\rho, n}(a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (\rho+n+2s) \cdot \frac{\Gamma(\nu+n+s)}{\Gamma(\rho+n+s+1)} \cdot \left(\frac{\rho-\nu}{s}\right) \cdot A^{\nu, n+2s}(a). \quad (8)$$

Cherchons ensuite dans les deux membres de (2) les coefficients de la puissance x^n , nous aurons cet autre développement :

$$a^n = \frac{2^n}{n! a_n} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (\nu+n+2s) \cdot \frac{\Gamma(\nu+n+s)}{s!} \cdot A^{\nu, n+2s}(a) \quad (9)$$

qui est valable aussi pourvu que $|a| < r$.

Il est bien remarquable, ce me semble, que les formules (7), (8) et (9) sont valables quelle que soit la série de puissances (1) que nous avons prise pour point de départ.

Considérons comme premier exemple la série § 24, (10); nous aurons

$$a_n = \frac{i^n}{n!}, \quad A^{\nu, n}(a) = i^n \left(\frac{2}{x}\right)^\nu \cdot J^{\nu+n}(a),$$

d'où ces trois formules très connues¹⁾:

¹⁾ Voir mon Handbuch der Zylinderfunktionen, pp. 275, 273; 1904.

$$\left(\frac{2}{ax}\right)^{\rho} J^{\rho}(ax) = \left(\frac{2}{x}\right)^{\nu} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(\nu+2s) \Gamma(\nu+s)}{s! \Gamma(\rho+s+1)} \cdot F(\nu+s, -s, \rho+1, a^2) J^{\nu+2s}(x) \quad (10)$$

$$J^{\rho}(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^{\rho-\nu} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(\nu+2s) \Gamma(\nu+s)}{\Gamma(\rho+s+1)} \cdot \left(\frac{\rho-\nu}{s}\right) J^{\nu+2s}(x) \quad (11)$$

$$\left(\frac{x}{2}\right)^{\nu} = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(\nu+2s) \Gamma(\nu+s)}{s!} \cdot J^{\nu+2s}(x) \quad (12)$$

qui sont vraies pour des valeurs finies quelconques de x et de a .

Prenons encore comme point de départ la formule § 27, (5), puis mettons-y $1 : a$ au lieu de y et σ au lieu de ρ , il résulte:

$$a_n = (-1)^n \binom{-\sigma}{n}, \quad A^{\nu, n}(a) = \frac{2^n a^{-\sigma}}{\sqrt{\pi} \Gamma(\sigma)} Q^{\sigma-\nu, 2\nu-\sigma+n} \left(\frac{1}{a} \right),$$

ce qui donnera ces autres formules analogues aux précédentes:

$$Q^{\sigma-\rho, 2\rho-\sigma} \left(\frac{1}{a\beta} \right) = \frac{2^{2\nu} \cdot \beta^{\sigma}}{\Gamma(\rho+1)} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (\nu+2s) \cdot \frac{\Gamma(\nu+s)}{s!} \cdot \left| \begin{array}{l} \cdot F(\nu+s, -s, s+1, \beta^2) \cdot Q^{\sigma-\nu, 2\nu-\sigma+2s} \left(\frac{1}{a} \right) \end{array} \right| \quad (13)$$

$$Q^{\sigma-\rho, 2\rho-\sigma} \left(\frac{1}{a} \right) = 2^{2\nu} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (\nu+2s) \cdot \frac{\Gamma(\nu+s)}{s!} \left(\frac{\rho-\nu}{s} \right) \cdot Q^{\sigma-\nu, 2\nu-\sigma+2s} \left(\frac{1}{a} \right) \quad (14)$$

$$\sqrt{\pi} \Gamma(\sigma) \cdot \left(\frac{a}{2} \right)^{\sigma} = 2^{2\nu+1} \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} (-1)^s (\nu+2s) \cdot \frac{\Gamma(\nu+s)}{s!} \cdot Q^{\sigma-\nu, 2\nu-\sigma+2s} \left(\frac{1}{a} \right). \quad (15)$$

Or, il me semble que cette analogie entre la fonction cylindrique et la fonction métophérique est très intéressante à constater.

Table des matières.

	Pages
Introduction	241 (3)

CHAPITRE I.

Propriétés fondamentales des fonctions métasphériques.

§ 1. Définitions générales de $K^{\nu, \rho}(x)$	243 (5)
§ 2. Les quatre fonctions particulières M , N , P , et Q	244 (6)
§ 3. Le déterminant fonctionnel	246 (8)
§ 4. La fonction métasphérique la plus générale	248 (10)
§ 5. Les trois invariants d'une fonction métasphérique	249 (11)
§ 6. Autres propriétés fondamentales de $K^{\nu, \rho}(x)$	252 (14)
§ 7. Les valeurs numériques $P^{\nu, \rho}(\pm 1)$ et $Q^{\nu, \rho}(\pm 1)$	253 (15)
§ 8. Nature analytique des trois points critiques $x = \pm 1$ et $x = \infty$	255 (17)
§ 9. Les fonctions adjointes $P_{\sigma}^{\nu, \rho}(x)$ et $Q_{\sigma}^{\nu, \rho}(x)$	259 (21)

CHAPITRE II.

Transformations de l'argument de $K^{\nu, \rho}(x)$.

§ 10. Équation différentielle obtenue pour $x^{\sigma} \cdot K^{\nu, \rho}(x)$	260 (22)
§ 11. Développements de $K^{\nu, \rho}(\sqrt{1+x^2})$	261 (23)
§ 12. Développements de $K^{\nu, \rho}\left(\frac{x}{2} + \frac{1}{2x}\right)$	263 (25)
§ 13. Développements de $(x^2+1)^{\rho} \cdot K^{\nu, \rho}\left(\frac{1-x^2}{1+x^2}\right)$	264 (26)
§ 14. Développements de $K^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x})$ et $(1-x)^{-\frac{1}{2}} \cdot K^{\nu, \rho}(\sqrt{1-x})$	266 (28)
§ 15. Développements de $(1+x^2)^{-\nu} \cdot K^{\nu, \rho}\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right)$	268 (30)
§ 16. Champ de convergence d'une série de fonctions métasphériques	269 (31)
§ 17. Développement d'une seule puissance	270 (32)

CHAPITRE III.

Les fonctions ultrasphériques.

§ 18. Définitions des fonctions ultrasphériques	272 (34)
§ 19. Propriétés fondamentales des fonctions ultrasphériques	273 (35)
§ 20. Étude de la fonction $(1-2\alpha x + \alpha^2)^{-\nu}$	275 (37)

	Pages
§ 21. La formule différentielle d'Euler dite de Rodrigues . . .	277 (39)
§ 22. Sur l'intégrale définie $\int_{-1}^{+1} P^{\nu, n}(x) P^{\nu, r}(x) (1-x^2)^{\nu-\frac{1}{2}} dx$	279 (41)
§ 23. Développements divers de $P^{\nu, n}(\cos \theta)$	281 (43)

CHAPITRE IV.

Les séries neumanniennes.

§ 24. Développement de Heine pour $1:(y-x)$	283 (45)
§ 25. Théorème général de C. Neumann	284 (46)
§ 26. Développement de $P^{\rho, n}(ax)$	286 (48)
§ 27. Développement de $(a+bx)^{-\rho}$	287 (49)
§ 28. Sur quelques formules intégrales	289 (51)
§ 29. Sur la série neumannienne obtenue pour $f(ax)$	291 (53)

N. Y. ACADEMY
OF SCIENCES

AFFINITETSSTUDIER II

AF

J. N. BRØNSTED

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. II. 6



KOBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1906

INDHOLD.

	Side
Indledning	301 (5)
I. Affinitetsbestemmelse	304 (8)
1. Beregning af Affinitetskurverne	304 (8)
2. Theoretiske Arbejder i den nyeste Tid	315 (19)
II. Oplosningsprocesser	323 (27)
1. Differential og integral Oplosning	324 (28)
2. Kalorimetrisk Methode	328 (32)
3. Elektrometrisk Methode	333 (37)
4. Bestemmelser med Klorbly	333 (37)
5. Bestemmelser med Klorkalium	350 (54)
III. Smeltningprocesser og allotrope Omdannelser	356 (60)
1. TAMMANS Theori for Smeltekurverne	357 (61)
2. Oploselighedsbestemmelser	359 (63)
Sammenstilling af Resultaterne	365 (69)

Indledning.

De Anskuelser, som i det sidste Aarhundrede have været raadende angaaende Aarsagen til de kemiske Omdannelser, som vi iagttage, er naturligvis opbyggede paa den Opfattelse af Materiens Bygning overhovedet, som har gjort sig gældende i dette Tidsrum. En Molekular- og Atomtheori maatte naturligvis afføde en Affinitets-theori, hvori den kemiske Tiltrækningskraft mellem de enkelte Atomer eller Molekyler optræder som den naturlige Forklaring af de Fænomener, som møder os indenfor disse Omraader.

Skont denne Theori var en nødvendig Følge af den atomistiske Opfattelse og skønt den endnu nutildags af mange anses for at omfatte alt, hvad vi overhovedet ved om kemisk Affinitet¹⁾, kan det dog ikke ses, at den paa noget Punkt har bidraget til at fremme Kemiens Udvikling; og saalænge de Kræfter, hvorom det drejer sig, hverken kan paavises eller maales, maa det siges, at den staar uden Fodfæste i en Realvidenskab som Kemien.

En virkelig Affinitetstheori kan derfor kun udvikles derved, at de Faktorer, som ere bestemmende for de kemiske Processers Forløb, stilles i Relation til visse, Maalingen tilgængelige Størrelser.

En saadan Løsning af Affinitetsproblemet er forsøgt fra to Sider. Ifølge den thermokemiske Affinitetstheori, som grundlagdes af JULIUS THOMSEN 1854 og udvikledes videre af BERTHELOT og hans Elever fra 1867, er den kemiske Affinitet bestemt ved Processens Varneudvikling eller Energidifferens. Den thermodynamiske Affinitetstheori, som er grundlagt af W. GIBBS 1878, HELMHOLTZ 1882 og VAN'T HOFF 1884, lærer derimod, at enhver frivillig forløbende Proces kan udrette en vis endelig Mængde ydre mekanisk Arbejde, og at den kemiske Affinitet kan maales ved dette ydre Arbejdes maksimale Værdi. Ligesom i den thermokemiske Affinitetsteori den Funktion som kaldes Energien maa være bestemmende for Reaktionsforløbet, idet sluttelig det System maa dannes, som indeholder den ringeste Mængde Energi, eksisterer der en Funktion, som ifølge den thermodynamiske Affinitetstheori betinger de mulige Systemers relative Stabilitet, nemlig den frie Energi. Denne Funktion er defineret saaledes, at Ændringen i fri Energi ved en kemisk Proces er = det maksimale Arbejde, som denne Proces kan udrette.

¹⁾ C. v. THAN: Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn 11, 257 (1893).

Skønt opbygget paa Grundlag af empiriske Kendsgerninger er den thermo-kemiske Theori i stedse stigende Grad bleven modsagt af de eksperimentelle Resultater. Og særlig er det naturligvis Tilfældet med Theorien i den yderliggaaende Form, hvori den efterhaanden er bleven fremsat af BERTHELOT. Fuldkommen besejret blev den dog først ad thermodynamisk Vej¹⁾, ved Opstillingen af den thermodynamiske Affinitetstheori, omend det maa siges, at de herigennem vundne Resultater kun med Møje er trængt igennem til almindelig Anerkendelse.

Det følger af Definitionen af den frie Energi, at denne Funktion er afhængig baade af det betragtede Systems kemiske Beskaffenhed og af de ydre Betingelser: Koncentration, Tryk, Temperatur etc., hvorunder Systemet er givet. Er disse Betingelser uforandrede under en Omdannelse af Systemet, vil en saadan Omdannelse altid forløbe fuldstændig α : saaledes at det givne System forsvinder og giver Plads for et andet, Slutningssystemet, med et mindre Indhold af fri Energi. Er f. Eks. den Proces, vi betragter, den, som udtrykkes ved følgende kemiske Ligning:



vil, naar Stofferne er givne i ren krystallinsk Tilstand ved Atmosfæretryk og en bestemt Temperatur, f. Eks. 18° , denne Proces forløbe fuldstændig fra venstre til højre. Dette vil ske simpelthen, naar Systemet $KCl + NaNO_3$ bringes i Berøring med en vilkaarlig Mængde af en Opløsning, som under de givne ydre Betingelser er mættet med KCl , $NaCl$ og KNO_3 . I andre Tilfælde vil man ikke paa en saa simpel Maade kunne opnaa et fuldstændigt Reaktionsforløb. Men afgørende for Bestemmelsen af Ændringen i fri Energi bliver, at en saadan mere eller mindre kompliceret Forsøgsanordning altid er mulig, ved hvilken man opnaar at omdanne et givet kemisk System til et — indenfor de ved den kemiske Beskaffenhed givne Grænser vilkaarlig — andet med mindre Indhold af fri Energi.

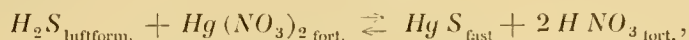
Altsaa ogsaa ved de Processer, som almindelig kaldes ufuldstændige, vil en Affinitetsbestemmelse efter disse Principper være theoretisk mulig. Nu er imidlertid netop denne Art af Processer behandlet i en særlig Gren af den moderne Affinitets-lære og i Modsætning til de fuldstændig forløbende Processer ogsaa indgaaende i eksperimentel Retning. Det drejer sig her imidlertid kun om en relativ Affinitetsbestemmelse, og hvor endvidere Benævnelsen Affinitet — som vi straks skal se — anvendes i en modificeret Betydning.

Vi vil betragte et bestemt Eksempel paa saadanne ufuldstændige Processer og vælge hertil Indvirkningen af en Syre paa et Salt af en anden Syre, idet denne Indvirkning foregaar i vandig Opløsning. Vi linder da, at der indtræder en Ligevægt, som kan bestemmes ved Massevirkningsloven og specielle Affinitetskoefficienter for de to Syrer. Ved disse Affinitetskoefficienter bestemmes Syrernes relative Affinitet til Basen. Det herigennem bestemte Affinitetsforhold er imidlertid ingenlunde = Forholdet imellem de Ændringer i fri Energi, som finder Sted der-ved, at de to Syrer under samme Betingelser forene sig med Basen, og der er altsaa

¹⁾ OSTWALD: Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2. 1. S. 98 (1896-1902).

paa denne Maade ikke Tale om at bestemme Forholdet imellem de absolute Affiniteter. Det Affinitetsbegreb, hvormed der opereres, er faktisk et andet end det, vi har defineret i det foregaaende, selv om det maa indrømmes, at der i kvalitativ Henseende, med Hensyn til Affinitetsretningen, i Reglen finder Overensstemmelse Sted.

Og vel at mærke: dette gælder kun, saa længe vi benytter de ved vandige Oplosninger fundne Affinitetskoefficienter paa Affinitetsforholdene i fortyndet vandig Oplosning. Det er ingenlunde berettiget — saaledes som det almindelig sker — at slutte fra disse Koefficienter til Forholdene i ikke-vandige Oplosninger eller til de rene Stoffers Forhold. En Proces som følgende:



hvor de indgaaende Stoffer er fuldt definerede, forløber under normale Omstændigheder fuldstændig fra venstre til højre, skønt Affinitetskoefficienten for Salpetersyren er overordentlig mange Gange større end for Svovlbrinten. Man vilde altsaa her ved at anvende de for vandige Oplosninger fundne Koefficienter faa fuldkommen urigtige Resultater. Og naar OSTWALD¹⁾ f. Eks. af Kulsyrens og visse Basers Affinitetskoefficienter slutter til den relative Bestandighed af de tilsvarende Karbonater i fast Tilstand, saa er ogsaa dette Ræsonnement uberettiget, uanset at det forer til Resultater, som stemmer overens med Virkeligheden.

I den Affinitetsteori, som har udviklet sig af BERTHOLLET'S og GULDBERG-WAAGES Systemer, finder vi altsaa ingen Behandling af den absolute Affinitet. Og netop i den meget væsentlige Rolle, som Studiet af de ufuldstændige Processers Ligevægtsforhold har spillet i den nyere theoretiske Kemis Udvikling, hvorved Problemer af lige saa stor Betydning men mindre Aktualitet er bleven trængt i Baggrunden, maa man søge Aarsagen til den ringe Bearbejdelse, som saavel i theoretisk som i eksperimentel Retning indtil den nyeste Tid er bleven den absolute Affinitetsbestemmelse til Del, da dog i ethvert Tilfælde ved VAN'T HOFF'S Arbejde 1884 et bredt Grundlag for videre og speciellere Arbejder var blevet givet.

I de følgende Kapitler er forsøgt at fremstille en Del Synspunkter for den absolute Affinitetsbestemmelse og særlig at udvikle de Afhængigheder, som finder Sted mellem fri og samlet Energi og disse Funktioners Variation med Temperaturen. Der vil stadig blive benyttet Betegnelsen Affinitet eller Reaktionsaffinitet for Ændringen i fri Energi, og specielt vil der blive Tale om Oplosningsaffinitet og Smeltningssaffinitet som Betegnelse for den en Oplosnings- eller Smeltningssproces ledsagende Formindskelse i fri Energi.

Endvidere vil det følgende indeholde en Beskrivelse og Resultaterne af de Forsøg, som ere foretagne for at verificere de opstillede Formler.

¹⁾ Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2. 1. S. 163 (1896—1902).

I. Affinitetsbestemmelse.

1. Beregning af Affinitetskurverne.

Der foreligger endnu ikke Materiale, paa Grundlag af hvilket der kan opstilles en Relation imellem kemiske Egenskaber og Affinitet, og vi maa derfor foreløbig lade os nøje med Beregningen af den Afhængighed, som finder Sted mellem Energiændring og Affinitet, til hvis Udledning vi støtter os til Hovedsætningerne i Thermodynamiken.

Det vil først være af Interesse at undersøge, hvorvidt den stedfindende Relation imellem Energiændring og Temperatur ved en kemisk eller fysisk Omdannelse kræver en bestemt, af det kemiske System uafhængig Relation mellem Reaktionsaffinitet og Temperatur. Vi benytte hertil den thermodynamiske Ligning:

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = A - U,$$

hvor A er Processens Affinitet, U Energiformindskelsen og T den absolute Temperatur. Er U givet som en Temperaturfunktion:

$$U = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

bliver:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A-a}{T} - b - cT - dT^2 - \dots$$

og denne Differentialligning fremstiller jo ikke en enkelt Kurve, men et System af uendelig mange Kurver, hvis Form afhænger af Konstanterne a, b, c, \dots , altsaa af Energiændringskurvens Forløb. Affinitetskurverne og saaledes ogsaa Affiniteten i et enkelt valgt Temperaturpunkt vil derfor ikke være givet fuldstændig, naar Energiændringen i Afhængighed af Temperaturen kendes, men der vil for hver Kurve kræves yderligere Kendskab til en speciel Konstant, som altsaa maa afhænge af det betragtede Systems kemiske Natur.

Kalder vi denne Affinitetskonstant k , gælder det om at finde A eksplicit udtrykt ved T, k og U eller — idet vi bibeholde det almindelige Udtryk for U — ved T, k, a, b, c, \dots

Den ovenstaaende Grundligning:

$$T \frac{dA}{dT} = A - U \quad (1)$$

giver ved Differentiation: $\frac{d^2 A}{dT^2} = \frac{T \cdot dA - T dU - (A - U) dT}{T^2 dT},$

$$T \cdot \frac{d^2 A}{dT^2} = - \frac{dU}{dT}. \quad (2)$$

Ved Integration faas:

$$\frac{dA}{dT} = - \int \frac{dU}{T}$$

eller, idet Udtrykket for U indføres:

$$\frac{dA}{dT} = - \int T (b \cdot dT + 2cT dT + 3d \cdot T^2 dT + \dots)$$

eller:

$$\frac{dA}{dT} = -b \ln T - 2cT - \frac{3}{2}dT^2 - \frac{4}{3}dT^3 \dots + k, \quad (3)$$

og heraf faas ved Integration og Indførelse af Ligning (1):

$$A = U - bT \ln T - 2cT^2 - \frac{3}{2}dT^3 - \frac{4}{3}dT^4 - \dots + kT. \quad (4)$$

Af denne Ligning er Affiniteten bestemt, naar a, b, c, \dots o: Energiændringskurven samt Affinitetskonstanten k kendes. Denne lader sig jo bestemme af samme Ligning, naar A kendes ved blot een Temperatur. Lad denne Temperatur være T_1 og den tilhørende Affinitet A_1 . Man faar da:

$$k = \frac{A_1 - U_1}{T_1} + b \ln T_1 + 2cT_1 + \frac{3}{2}dT_1^2 + \frac{4}{3}dT_1^3 + \dots, \quad (5)$$

og indsættes denne Værdi for k i Ligning (4), faar man følgende Udtryk:

$$A = U + (A_1 - U_1) \frac{T}{T_1} - bT \ln \frac{T}{T_1} - 2cT(T - T_1) - \frac{3}{2}dT(T^2 - T_1^2) - \frac{4}{3}dT(T^3 - T_1^3) - \dots$$

eller:

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - a \frac{T - T_1}{T_1} - bT \ln \frac{T}{T_1} - cT(T - T_1) - \frac{1}{2}dT(T^2 - T_1^2) - \frac{1}{3}dT(T^3 - T_1^3) - \dots \quad (6)$$

Man kan af denne Ligning, som har ubetinget Gyldighed for Omdannelser af enhver Art, bestemme Affiniteten ved alle Temperaturer, ved hvilke Energiændringen er given ved den her indførte Relation, naar A_1 : Affiniteten ved en vilkaarlig valgt Temperatur er bekendt.

Nu er Energiændringens eller Reaktionsvarmens Afhængighed af Temperaturen næppe kendt med stor Nojagtighed. Vi vil derfor foreløbig indføre den simplificerende Antagelse, som vistnok meget ofte vil være tilnærmelsesvis rigtig, at Energiændringen varierer lineært med Temperaturen. I saa Fald faar man:

$$\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2,$$

hvor c_1 er Varmefylden af det første System S_1 , c_2 af det andet System S_2 . Ligningen for Energiændringen kan da skrives:

$$U = U_1 + (c_1 - c_2)(T - T_1),$$

saa at man kan sætte $a = U_1 - (c_1 - c_2)T_1$ (Varmeutviklingen ved det absolute Nulpunkt), $b = c_1 - c_2$ og $c = d = e = \dots = 0$. Ved Indførelsen heraf i Ligningerne (2), (3), (4), (5) og (6) reduceres disse til:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{c_2 - c_1}{T}, \quad (7)$$

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln T + k = (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_1} + \frac{A_1 - U_1}{T_1}, \quad (8)$$

$$k = \frac{A_1 - U_1}{T_1} - (c_2 - c_1) \ln T_1, \quad (9)$$

$$A = U + (A_1 - U_1) \frac{T}{T_1} + (c_2 - c_1) T \ln \frac{T}{T_1}, \quad (10)$$

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - U_1 \frac{T - T_1}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right]. \quad (11)$$

Beregningen af A sker efter Formel (11), som antager specielle Former, naar den vilkaarlige Temperatur T_1 antager specielle Værdier. Sættes $T_1 =$ Omdannelses-temperaturen, ved hvilken $A = 0$, faar man:

$$A = -U_1 \frac{T - T_1}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right], \quad (12)$$

en Formel, som jeg tidligere har udviklet og benyttet til Beregning af Affiniteten ved allotrope Omdannelser¹⁾. Er Energiændringen $= 0$ ved Temperaturen T_1 , antager (11) Formen:

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right], \quad (13)$$

og endelig fremtræder Formlen i sin simpleste Skikkelse, naar T_1 vælges som den Temperatur, ved hvilken $A = U$ eller $\frac{dA}{dT} = 0$, idet man da faar:

$$A = U_1 + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right]. \quad (14)$$

Disse sidste Formler (11)–(14) kan nu benyttes til Konstruktion af Affinitetskurverne. Vi vil undersøge, hvilke Hovedtilfælde — afhængende af Energiændrings-

¹⁾ D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. Række. II. 3.

kurvernes forskellige Forløb — der kan adskilles, og vi vil herved benytte en grafisk Fremstilling, hvorved Oversigten over Resultaterne lettes betydeligt. Idet vi tænke os Kurverne realiserede indtil det absolute Nulpunkt, bibeholde vi den sædvanlige Opfattelse af dette Temperaturpunkt, defineret efter den thermodynamiske Temperaturskala.

Begynde vi med at betragte Forholdene ved det absolute Nulpunkt, saa finder vi straks en Uoverensstemmelse mellem Konsekvenserne af de opstillede Ligninger og den sædvanlige Bevisførelse for Identiteten af A og U ved denne Temperatur. Som bekendt beviser man denne Identitet ved Fundamentalligningen:

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = A - U,$$

som ved Indsætning af $T = 0$ giver $A = U$. Denne Slutning har dog kun Gyldighed, naar $\frac{dA}{dT}$ har en endelig Værdi. Men ifølge Ligning (8) bliver $\frac{dA}{dT}$ uendelig, naar $T = 0$, og man kan derfor ikke betragte Identiteten af A og U som tilstrækkelig bevist. Indsætter man $T = 0$ i Formel (10), bliver Udtrykket ubestemt. Det gælder altsaa om at bestemme:

$$A_n = \lim_{T=0} (U + (c_2 - c_1) T \ln T + kT),$$

idet Udtrykket i Parentesen er identisk med Udtrykket paa højre Side i Formel (10) (Indeks n angiver, at vedkommende Størrelse regnes ved det absolute Nulpunkt). Heraf faar man:

$$A_n = U_n + (c_2 - c_1) \cdot \lim_{T=0} (T \ln T).$$

Sættes $\ln T = x$, skal altsaa bestemmes:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} (e^x \cdot x),$$

hvor e er Grundtallet for de naturlige Logarithmer, og denne Størrelse er som bekendt $= 0$. Heraf følger da atter: $A_n = U_n$, saa at i Virkeligheden Affinitet og Energiændring ved det absolute Nulpunkt falde sammen.

Man ser let, at denne Bevisførelse ikke er indskrænket til det Tilfælde, at $c_1 - c_2$ er konstant, idet det nemlig af Formel (4) fremgaar, at det Udtryk, hvis Grænseværdi skal bestemmes, altid faar samme Form, naar blot U udtrykkes som en algebraisk Funktion af T .

Gaar vi dernæst over til at betragte Energiændringskurvernes videre Forløb, finder vi fire Hovedtilfælde mulige, nemlig:

$$\begin{aligned} U_n &> 0 \quad (c_2 - c_1) > 0 \\ U_n &> 0 \quad (c_2 - c_1) < 0 \\ U_n &< 0 \quad (c_2 - c_1) > 0 \\ U_n &< 0 \quad (c_2 - c_1) < 0. \end{aligned}$$

Da imidlertid de to sidste Tilfælde faas af de første blot ved at ændre Processens Retning, vil det være tilstrækkeligt at undersøge disse. De hertil svarende Former for Energiændringskurverne er fremstillede paa Fig. 1 og Fig. 2.

Det første Tilfælde: $c_2 - c_1 > 0$ giver $\frac{dU}{dT} < 0$. Kurven for Energiændringen vil følgelig skære Temperaturaksen i et Punkt T_c , som er den Temperatur, ved hvilken den betragtede Omdannelse foregaar uden Energiændring. Af Formel (7) følger, at $\frac{d^2A}{dT^2}$ stadig er positiv, Affinitetskurvens Konkavitet altsaa vender opad.

Ved det absolute Nulpunkt er $\frac{dA}{dT}$ ifølge Formel (8) $\div \infty$; den tillægger med voksende

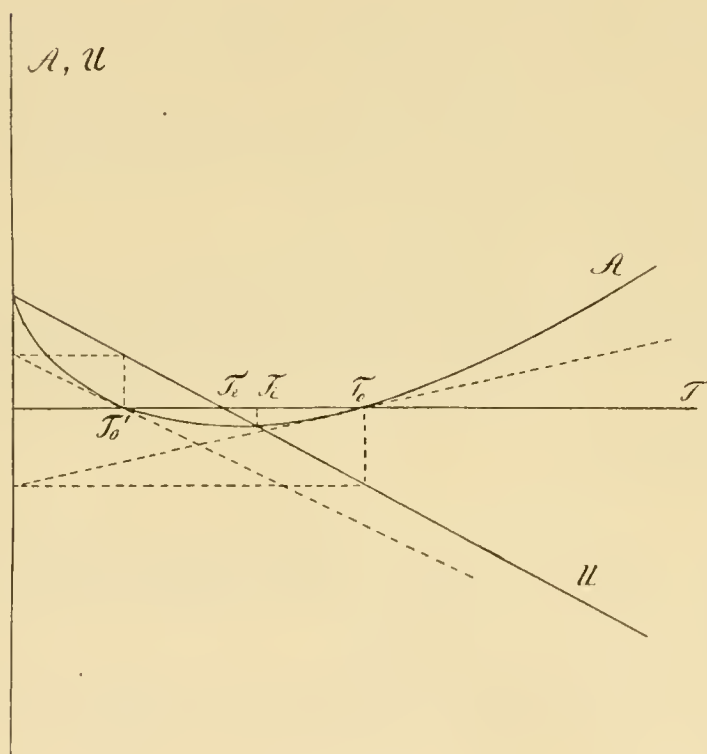


Fig. 1.

Temperatur stadig og bliver $= 0$ i Skæringspunktet mellem Affinitets- og Energiændringskurven T_i . At Skæring altid maa finde Sted, ses ligeledes af Formel (8), da $\frac{dA}{dT}$, naar Temperaturen stiger ubegrænset, konvergerer imod $+\infty$. Disse Resultater er tilstrækkelige til at bestemme Kurvens Hovedform, som jo iøvrigt stemmer overens med den bekendte Kurve: $y = x \cdot \ln x$. Konstanten k i Formel (10) faar altsaa ikke nogen Indflydelse paa Kurvens Hovedform. Men da den er bestemmende for Beliggenheden af Skæringspunktet T_i , bliver den herigennem af stor Vigtighed. Ligger dette Skæringspunkt over

Temperaturaksen, vil nemlig ingen Skæring mellem Affinitetskurven og Temperaturaksen finde Sted, og der findes i saa Fald ingen Omdannelsestemperatur, S_2 er ved alle Temperaturer mere bestandig end $S_1(A_1)$. Ligger derimod T_i under Temperaturaksen, vil denne skæres af Affinitetskurven i 2 Punkter T_o og T_o' , og vi faar da 2 Nulpunkter for Affiniteten, 2 Omdannelsestemperaturer (A_2). Er Beliggenheden af Energikurven den her antagne, fører altsaa de thermodynamisk afledede Ligninger

til det Resultat, at Tilstedeværelsen af een Omdannelses-temperatur nødvendigvis kræver Tilstedeværelsen af en anden Omdannelses-temperatur, imellem hvilke Energiændringens Nulpunkt maa være beliggende. Er den højeste Omdannelses-temperatur T_o , den laveste T_o' , er altsaa $T_o > T_e > T_o'$, og man vil tillige have: $T_o > T_i > T_e$.

I det andet Hovedtilfælde, hvor $c_2 - c_1 < 0$, er Energiændringen stadig voksende med Temperaturen, og et Nulpunkt for Energiændringen findes derfor ikke. Affinitetskurvens Konkavitet vender nedad. Ved T_n er $\frac{dA}{dT} = +\infty$, aftager med voksende Temperatur stadig, indtil den ved $T = \infty$ bliver $-\infty$. Kurven maa altid skære Energiændringskurven (ved Temperaturen T_i), og maa altid have eet og kun eet Skæringspunkt med Temperaturaksen, altsaa een Omdannelses-temperatur (T_o).

Iøvrigt mærker vi angaaende Kurvernes Form i begge Tilfælde, at Krumningen, som jo afhænger af $(c_2 - c_1) : T$, aftager, naar Temperaturen vokser, saa at Affinitetskurverne ved høj Temperatur nærmer sig til rette Linjer. At Tangenten til Affinitetskurven i Temperaturpunktet T_i er vandret.

At Tangenten til Affinitetskurven i Omdannelsespunktet (T_o og T_o') skærer den lodrette Akse i samme Punkt, som den med Temperaturaksen parallel Linje, som skærer Energiændringskurven i det til T_o og T_o' svarende Punkt. Og endelig, at Tangenten til Affinitetskurven fra Koordinatsystemets Begyndelsespunkt rører i det Punkt, der svarer til T_e . Disse Forhold kan lette Tegningen af Kurverne.

De kvalitative Slutninger, som man kan drage af den HELMHOLTZ'ske Formel for elektromotorisk Kraft nemlig, at Energiændringen er større end Affiniteten, naar $\frac{dA}{dT}$ er negativ, og omvendt, illustreres tydeligt af Kurverne i Fig. 1 og Fig. 2.

Vi kan ogsaa herved let overse, hvorledes Energiændringen — eller hvad der

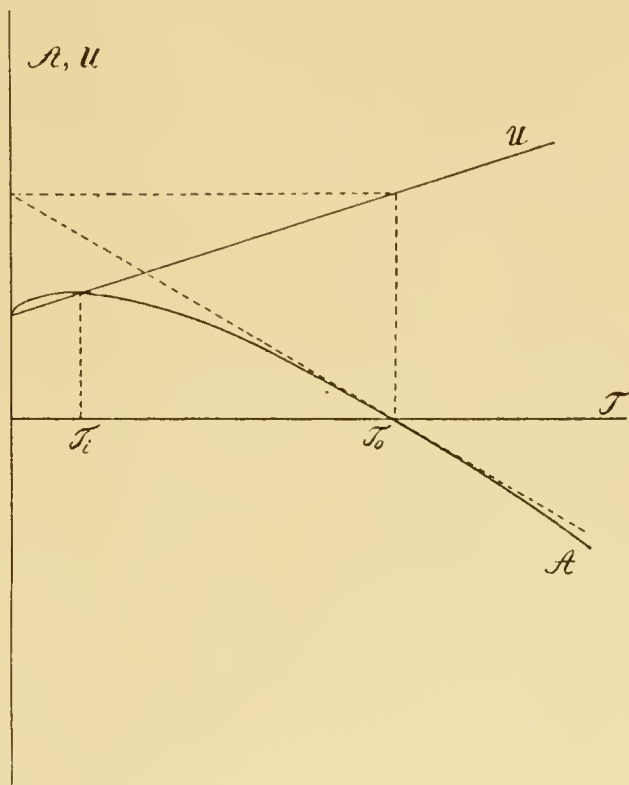


Fig. 2.

hyppigst falder sammen hermed: Varmetoningen — varierer for de forskellige Former af Affinitetskurver. De Processer, hvis Affinitetskurve er af den simple Type A_1 (Fig. 1), ville i Intervallet T_n til T_e forløbe exothermt, ved højere Temperatur endothermt, og denne Forandring i Varmetoningen af den frivillig forløbende Proces sker kontinuerlig, idet Varmetoningen gaar igennem Nul. Den frivillige Proces, som bestemmes af Affinitetskurven A_2 (Fig. 1), forløber fra T_n til T_o' exothermt, imellem T_o' og T_e endothermt, fra T_e til T_o exothermt og over T_o endelig atter endothermt. Ændringen i Varmetoning sker kontinuerlig i T_e men springvis i T_o' og T_o , hvor Processen skifter Retning. Er Affinitetskurven af Typen A (Fig. 2), har vi ligesom ved Typen A_1 med stigende Temperatur en Overgang fra Varm udvikling til Varmeabsorption, men denne Overgang sker her springvis ved Omdannelsesstemperaturen T_o . Vi har altsaa i alle Tilfælde ved lav Temperatur exotherme og ved høj Temperatur endotherme Processer.

For at en Proces skal forløbe frivillig endothermt, kræves altsaa, at der findes en Omdannelsesstemperatur imellem T_n og Forsøgstemperaturen, uden at dog en saadan Omdannelsesstemperaturs Tilstedeværelse nødvendigvis medfører, at Processen er endotherm. Den exotherme Proces kræver Tilstedeværelsen af en ved højere Temperatur beliggende Omdannelsesstemperatur — medens en saadan ikke nødvendigvis kræver, at den betragtede Proces skal være exotherm — eller optræder, naar ingen Omdannelsesstemperatur forekommer.

Disse Betragtninger, der søm Forudsætning jo har: $c_2 - c_1 = \text{konstant}$, modificeres kun uvæsentligt, naar vi tillægger Varmefyldedifferensen en vis Variation med Temperaturen, Energiændringskurven altsaa en vis Krumning, for saa vidt som der da ikke paa denne Kurve optræder Maksima eller Minima. Dette er af Vigtighed, da Varmefyldedifferensen vel aldrig er fuldkommen konstant. Forekommer der derimod en stærk Ændring af Varmefyldedifferensen, saa at et Maksimum eller Minimum kan optræde i det betragtede Temperaturinterval, vil dette kunne medføre væsentlige Ændringer i Affinitetskurverne. Tænker vi os $\frac{d(c_2 - c_1)}{dT} = \text{konst.}$,

udleder vi de for dette Tilfælde gyldige Relationer af de almindelige Formler (2)–(6), idet vi her indfører: $d = e = f = \dots = 0$. Vi skal her nøjes med en grafisk Gengivelse af de ved disse Relationer vundne Resultater, idet det ligesom ovenfor vil være tilstrækkeligt at betragte de Processer, der ved T_n forløbe under Varm udvikling. Foreligger ingen Maksima eller Minima paa Energiændringskurven, bliver Affinitetskurverne, som ovenfor nævnt, i alt væsentligt overensstemmende med de tidligere beskrevne (Fig. 1 og Fig. 2). Findes et Maksimum (Fig. 3), vil Affinitetskurverne ved denne Temperatur have et Vendepunkt T_v . Imellem T_n og T_v vender Konkaviteten nedad, over T_v opad. Iøvrigt kan der optræde 3 Hovedtilfælde, der er fremstillede ved Kurverne A_1 , A_2 og A_3 . Den første skærer hverken Energiændringskurven eller Temperaturaksen, A_2 og A_3 skærer begge Energiændringskurven i to Punkter, og A_3 yderligere Temperaturaksen i to Punkter. Kun ved Kurven A_3 foreligger altsaa Omdannelsesstemperaturer og da i alle Tilfælde to. Skæringspunkterne

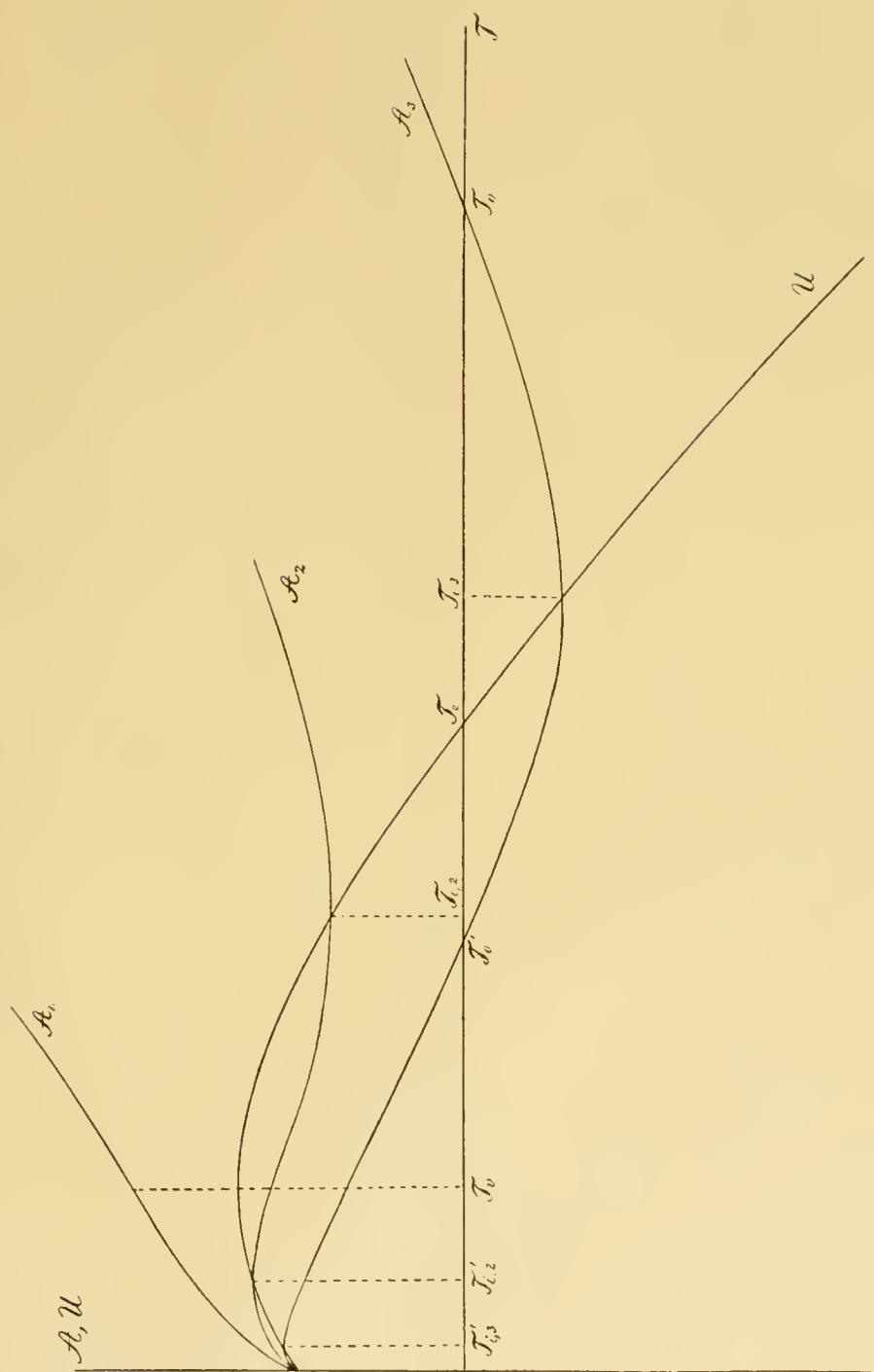


Fig. 3.

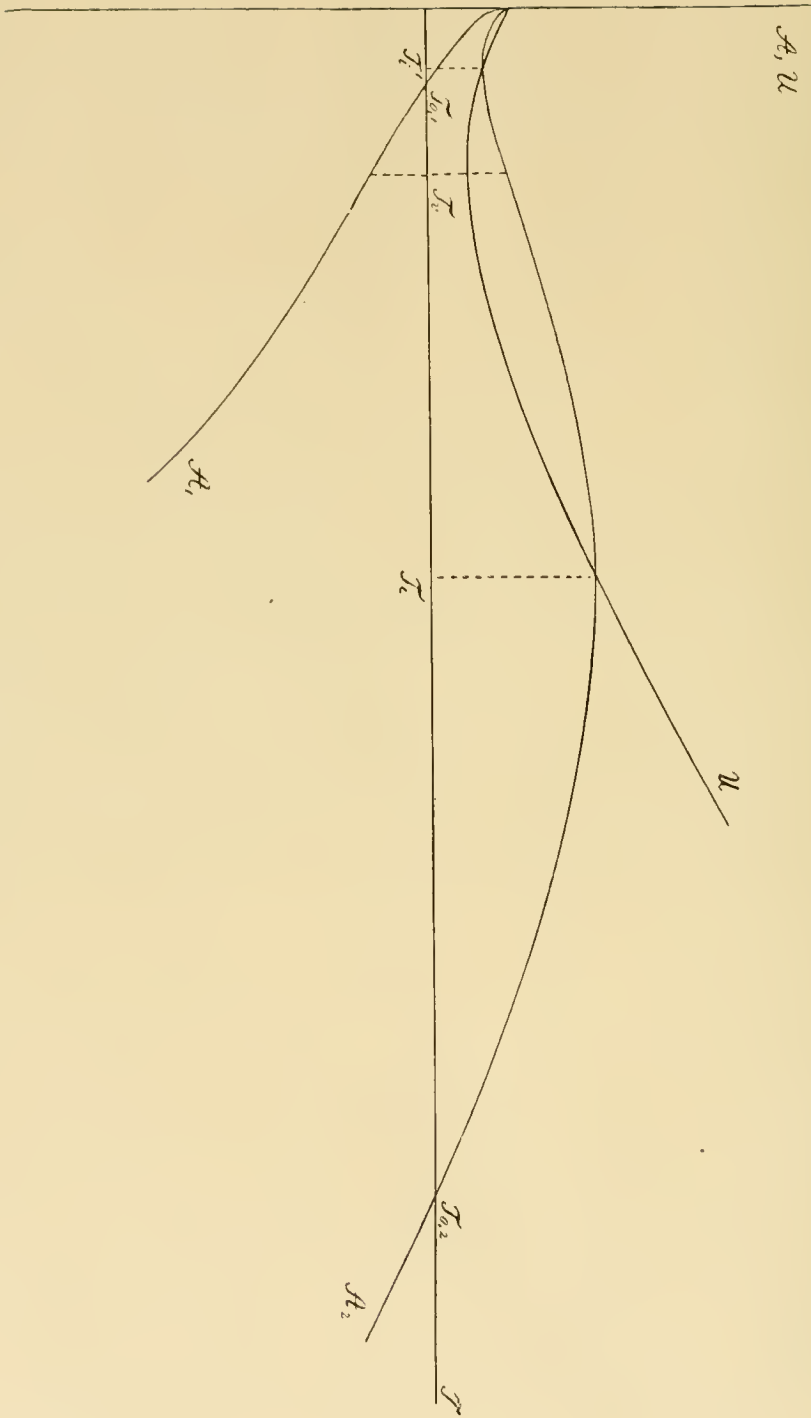


Fig. 4.

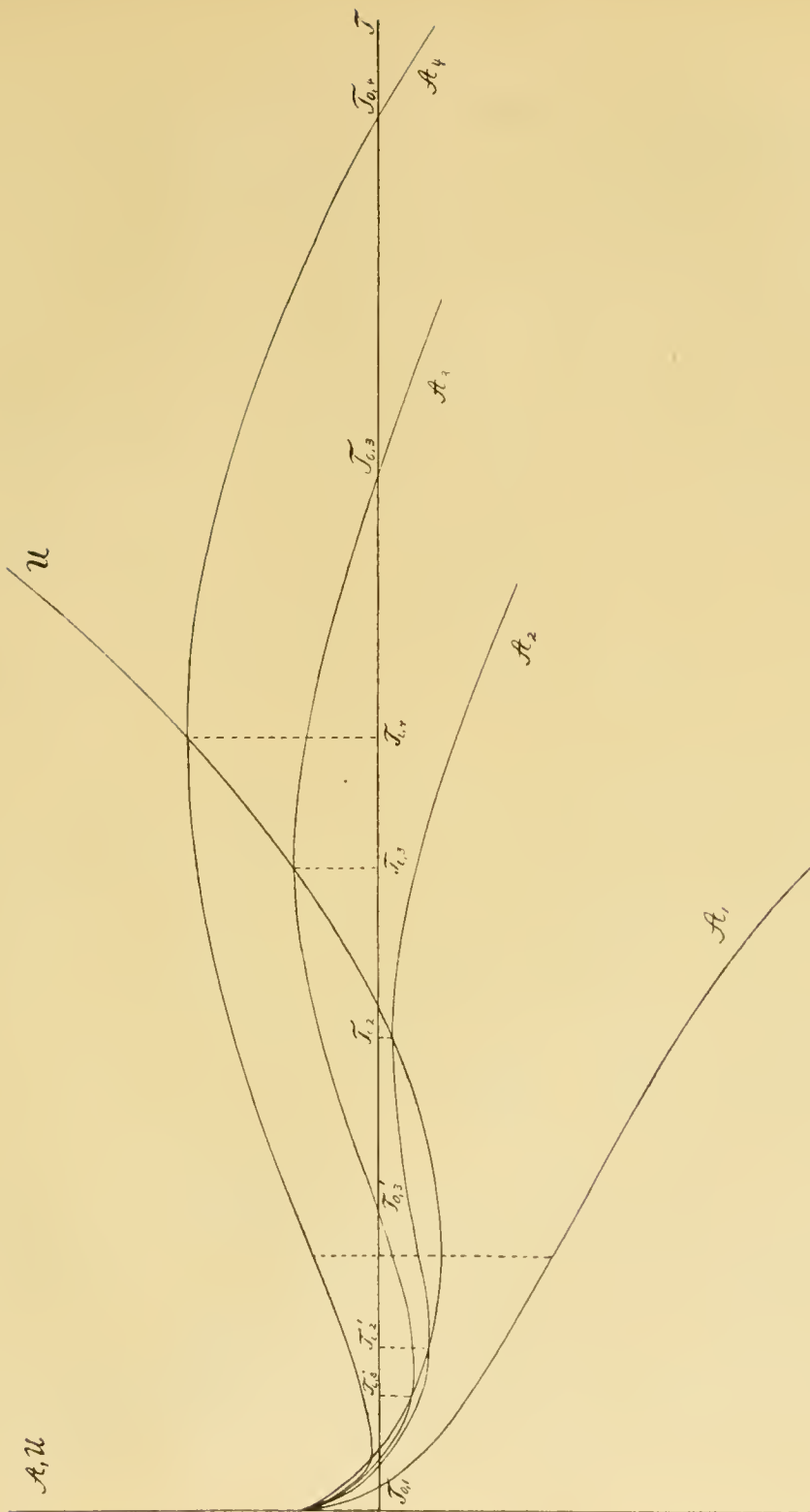


Fig. 3.

med Energiændringskurven fremstille i alle Tilfælde et relativt Maksimum eller Minimum af Affinitet.

Foreligger et Minimum paa Energiændringskurven, maa ogsaa her Affinitetskurven have et Vendepunkt ved den tilsvarende Temperatur T_p . Vi maa skelne imellem de Tilfælde, hvor Energiændringskurven skærer Temperaturaksen, og hvor Skæring ikke finder Sted. I sidste Tilfælde, som er det simpleste, har Affinitetskurven Formen A_1 eller A_2 (Fig. 4). Til begge Kurverne svarer een og kun een Omdannelsestemperatur. Medens A_2 skærer Energiændringskurven i et Affinitetsmaksimum og -minimum, savnes tilsvarende Punkter paa A_1 . Langt mere udviklede bliver Forholdene, naar Temperaturaksen skæres af Energiændringskurven. Der maa da nødvendigvis forekomme to Skæringspunkter, altsaa to Nulpunkter for Energiændringen. Der bliver da fire væsentlig forskellige Affinitetskurver A_1 , A_2 , A_3 og A_4 (Fig. 5). Medens A_1 og A_4 ganske svarer til A_1 og A_2 i Fig. 4, er A_3 karakteriseret ved et Maksimum og et Minimum samt tre Omdannelsestemperaturer, og A_2 ved et Maksimum og et Minimum men kun een Omdannelsestemperatur. Hvorledes disse Kurver iøvrigt er beliggende ses bedst af Figuren.

Hvad man ved Bedømmelsen af de her udviklede Resultater særlig maa mærke, er, at de ere fremkomne ved thermodynamisk Bearbejdelse af visse Forudsætninger for Energiændringskurvernes Forløb, og derfor have samme Gyldighed som disse Forudsætninger. Vi har nu valgt at undersøge forholdsvis simple Former for Energiændringskurverne, og hvis vi gaa videre og betragte flere af de i den almindelige Ligning for Energiændringen indgaaende Konstanter forskellige fra Nul, vil Forholdene naturligvis yderligere kompliceres. Muligheden for f. Eks. to Omdannelsestemperaturer for en Reaktion imellem de samme to Systemer er saaledes knyttet til Antagelsen af et særdeles normalt Forløb af Energiændringskurven, da det jo er en Kendsgerning, at særdeles mange fysiske eller kemiske Reaktioner ved en vis Temperatur forløber uden Energiændring. Naar man selv i den nyeste fysisk-kemiske Literatur vel næppe vil finde Angivelser af Realisationen af saadanne karakteristiske Punkter paa Affinitetskurverne, kan dette ikke undre, da Spørgsmaalet: Affinitet er saa grumme lidt behandlet eksperimentelt. Og tillige maa Undersøgelserne vistnok i Reglen strækkes over et stort Temperaturinterval, naar selve Nulpunkterne for Affiniteten skal kunne realiseres. Jeg kan i denne Sammenhæng dog ikke undlade at gøre opmærksom paa, at man ved en egen Art Processer ikke alene meget godt kender Tilstedeværelsen af to Nulpunkter for Affiniteten, men ogsaa med en vis Sandsynlighed kan paavise, at et tredje Nulpunkt maa forekomme. Disse Processer er Oplosningsprocesser ved saadanne Stoffer, som have Maksimum eller Minimum af Oploselighed. I Nærheden af et saadant Maksimum eller Minimum vil Oplosningsaffiniteten¹⁾ have henholdsvis Maksimum og Minimum. Betragt vi Oplosningsprocessen ved en saadan Koncentration, som f. Eks. er lidt mindre end den til Maksimet svarende, vil der paa begge Sider af dette Punkt findes en Temperatur, ved hvilken Oplosningsaffiniteten

¹⁾ Den differentiale Oplosningsaffinitet. Se S. 28.

er Nul. Ved en Temperatur, lidt lavere end den til Oploselighedsmaksimet svarende er Oplosningsvarmen negativ og voksende med Temperaturen. I Nærheden af T_n maa imidlertid — hvis Oploseligheden ikke konvergerer imod Nul ved synkende Temperatur¹⁾ — Oplosningsvarmen være positiv, og Kurven for U maa derfor have den paa Fig. 5 angivne Form. Affinitetskurven maa da være af Typen A_2 , altsaa den mest udviklede Form med 3 Nulpunkter for Affiniteten.

Endvidere skal jeg henvise til TAMMANN'S Bestemmelse af visse polymorfe Krystalarters indbyrdes Omdannelse²⁾, hvorefter det fremgaar, at enkelte af disse (Is, Jodsolv o. fl.) ved højt Tryk maa have to Omdannelsestemperaturer.

Men dette er jo kun Antydninger, og giver os ikke nogen Forestilling om Theoriens Rækkevidde. En systematisk Undersøgelse af Forholdene vilde derfor være i høj Grad ønskelig. Men alene for en enkelt Reaktion er Bestemmelsen af Kurverne for Energiændring og Affinitet et omstændeligt Arbejde, særlig naar det som her er nødvendigt at gennemføre Undersøgelserne i et saa stort Temperaturinterval, som muligt. Og ydermere er paalidelige Affinitetsbestemmelsesmetoder ofte ikke kendte. Man maa da haabe, at Fremtidens Opmærksomhed mere maa være rettet imod dette vigtige Spørgsmaal, saaledes at der tilvejebringes et eksperimentelt Materiale af tilstrækkeligt Omfang og af saa stor Nøjagtighed, som Spørgsmalets Betydning kræver.

2. Theoretiske Arbejder i den nyeste Tid.

Fra enkelte Sider er i den nyeste Tid Spørgsmaalet om Afhængigheden mellem fri og samlet Energi taget op til Behandling. I den Theori, som er opstillet af TH. W. RICHARDS³⁾, og som vi først vil beskæftige os med, falder dette Spørgsmaal ikke i egentlig Forstand sammen med Spørgsmaalet om Relationen mellem Affinitet og Varmetoning, idet Theorien forudsætter, at Affiniteten („Tiltrækningsenergien“) kun for en Del bestemmes af Ændringen i fri Energi. Men paa det afgørende Punkt, i Spørgsmaalet om, hvad der er bestemmende for det faktiske Forløb af en kemisk Proces, stiller RICHARDS sig paa den thermodynamiske Affinitetstheoris Standpunkt. Naar vi i det følgende benytter Udtrykket Affinitet, maa det derfor kun bemærkes, at det ikke er Affinitet i RICHARDS'S Forstand, men har samme Betydning som ovenfor.

Det af J. R. MAYER opklarede Forhold, at det Arbejde, som tilføres ved Kompression af en Luftart, temmelig nøje omdannes til Varme, tilskriver RICHARDS den Omstændighed, at Luftartens Varmefylde ikke forandrer sig med Rumfanget. Saa fremt en Formindskelse i Varmefylde havde fundet Sted ved Kompressionen, vilde en Del af den i den ukomprimerede Luftart tilstedeværende Varmemængde nødvendigvis være bleven frigjort, og den faktisk udviklede Varmemængde maatte da

¹⁾ I saa Fald ligger det tredje Nulpunkt for Affiniteten i det absolute Temperaturnulpunkt.

²⁾ Kristallisieren und Schmelzen 34, 36, 330.

³⁾ „Die Bedeutung der Änderung des Atomvolums“. Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 169, 567; 52, 129 (1902).

have vist sig større end Kompressionsarbejdet. En Varmefyldeforhøjelse vilde omvendt have givet sig tilkende ved Overskud af Arbejdstilførsel. Vi har i Varmefyldens Konstans den egentlige Aarsag til Varmeudviklingens og det tillørte Arbejdes Identitet.

Den Sætning, som kan opstilles ved Generalisation af de her anførte Anskuelser, er usandsynlig men ikke theoretisk umulig, da den vel kan bringes i Overensstemmelse med Thermodynamikens Fordringer. Derimod støder den paa de mangfoldigste Punkter an imod de empiriske Kendsgerninger, og maa derfor paa Forhaand afvises. Paa Grundlag af de nævnte Anskuelser opstiller imidlertid RICHARDS en Sætning af følgende Form: „Wir sollten daher erwarten, wenn keine anderen Komplikationen vorhanden sind, einen Überschuss an entwickelter Wärme über die bei der Reaktion auftretende chemische Arbeit in allen den Fällen zu finden, wo sich die Wärmekapazität während der Reaktion vermindert und umgekehrt“. Den Varmemængde, som her er Tale om, er imidlertid — saaledes som det fremgaar af Sammenhængen — den kalorimetrisk maalelige Reaktionsvarme ved Omdannelse uden Arbejdsforbrug, og herved fremtræder Sætningen som et løsrevet Postulat uden Forbindelse med den Betragtning, som skulde være dens Grundlag. I denne Betragtning indgik nemlig den „reversible“ Varmetoning, α : den Varmetoning, som linder Sted ved reversibel Omdannelse. Men vi maa betragte Sætningen, som den foreligger, og undersøge dens Værdi uden særligt Hensyn til de Overvejelser, hvorpaa den formentlig er baseret.

RICHARDS prøver sin Theori paa det foreliggende eksperimentelle Materiale. Dette er ikke righoldigt. Kun WRIGHT og TOMPSON's Bestemmelser¹⁾ af den elektromotoriske Kraft af Kombinationer, hvori der indgaar Saltopløsninger med bekendt Varmefylde, findes brugelige. Disse Kombinationer er af Danielelementtypen. Reaktionsvarmens Variation med Temperaturen beregner RICHARDS efter Formlen: $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$, hvor f. Eks. ved Danielelementet $c_1 =$ Varmefylden af Zink + Kobbersulfatopløsning, $c_2 =$ Varmefylden af Kobber + Zinksulfatopløsningen. Denne Beregningsmaade er ikke theoretisk korrekt, da det her drejer sig om differential Dannelse og Spaltning af de opløste Salte, medens den af RICHARDS ndførte Beregning kun gælder for den integrale Proces²⁾. Da de benyttede Opløsninger er temmelig fortyndede (1 Mol Salt + 200 Mol H_2O), spiller dette Forhold imidlertid næppe nogen Rolle i Praksis. Af en anden Grund bliver derimod Resultaterne behæftede med stor Usikkerhed, nemlig den, at de Differenser, hvorom Talen er, kun udgør 1–7 ‰ af de eksperimentelt bestemte Varmefylder; en ubetydelig Forsøgsfejl faar her en meget stor Indflydelse³⁾.

¹⁾ Phil. Mag. [5] 17. 288 (1884), [5] 19. 1 (1885).

²⁾ Se S. 30. — En lignende Forveksling af differential og integral Dannelsesvarme og -affinitet træffes saa godt som altid, hvor elektromotorisk og kalorimetrisk bestemt Varmetoning sammenlignes.

³⁾ THOMSEN angiver Fejlgrænsen ved sin Methode til Varmefyldsbestemmelsen til 2 ‰. (Therm. Unt. I. S. 34).

Ikke desto mindre finder man en vis Parallelitet imellem Varmefyldedifferensen og Reaktionens „bundne Energi“ $\Delta U - A$, idet man for U benytter THOMSEN'S Tal. Paa Grundlag heraf formuleres følgende Sætning: „Erstens er-
scheint es, dass die Unveränderlichkeit der Wärmekapazität eine wesentliche Be-
dingung für die Feststellung der Gleichheit der Änderung der freien elektrischen
und der gesamten Wärmeenergie ist bei Reaktionen, aus denen die Wirkung des
osmotischen Druckes durch Gegenüberstellen nahezu gleicher Drucke eliminiert
wurde. Zweitens ist, wie festgestellt wurde, das Vorzeichen und die Grösse des
Unterschiedes zwischen den Änderungen der freien und gesamten Energie abhängig
von dem Vorzeichen und der Grösse der Änderung der Wärmekapazität des Sys-
tems“. Indføres nu den HELMHOLTZ'ske Ligning:

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = A - U,$$

maa vi, naar de heraf beregnede Værdier for $\frac{dA}{dT}$, sammenlignes med Værdierne for $\frac{dU}{dT}$, naturligvis finde den samme Parallelitet som ovenfor. I følgende Tabel findes Værdierne for $\frac{dU}{dT}$ og $\frac{dA}{dT}$ udtrykt i „Mayer“ Δ : Forholdet imellem Energi-
mængde udtrykt i Joule og Temperaturstigning udtrykt i Celciusgrader; Temperaturen er $T = 291^\circ$.

Begyndelsessystem:	$\frac{dU}{dT}$	$\frac{dA}{dT}$
$Ni + CuSO_4 \dots$	+ 31	— 69
$Fe + CuSO_4 \dots$	+ 41	— 75
$Zn + CuSO_4 \dots$	— 17	+ 10
$Mg + CuSO_4 \dots$	+ 106	— 620
$Fe + NiSO_4 \dots$	+ 10	— 3
$Zn + NiSO_4 \dots$	— 50	+ 75
$Mg + NiSO_4 \dots$	+ 75	— 550
$Zn + FeSO_4 \dots$	— 60	+ 76
$Mg + FeSO_4 \dots$	+ 65	— 540
$Mg + ZnSO_4 \dots$	+ 124	— 623.

Man maa ved Betragtning af denne Tabel dog lægge Mærke til, at der mellem de 10 opførte Reaktio-
ner kun findes 4 indbyrdes uafhængige. Saaframt disse følge en bestemt Regelmæssighed, maa de øvrige 6 gøre det samme, hvis da Forsøgene er rigtigt udførte. Dette Forhold gør straks Tallene mindre overbevisende. Naar vi end-
videre erindre, hvor usikre Værdierne for $\frac{dU}{dT}$ er, forstaar man vanskeligt, hvorledes RICHARDS paa Grundlag af Tabellen kan opstille Relationen:

$$\frac{dA}{dT} = -M \cdot \frac{dU}{dT}$$

hvor M er = ca. 2. I Virkeligheden er M , naar vi betragter de 4 første uafhængige Processer: 2, 2, 1, 8, 0, 6 og 5, 9. Et eksperimentelt Grundlag for Relationen kan saaledes næppe siges at foreligge. Men tillige viser den theoretiske Betragtning dens Ugyldighed. Benytter vi nemlig Formel (8):

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_1} + \frac{A_1 - U_1}{T_1},$$

og simplificeres dette Udtryk ved at sætte $T_1 = T_i$, som er den Temperatur, ved hvilken A og U bliver identiske, faar man Relationen:

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_i}$$

eller, idet $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$:

$$\frac{dA}{dT} = - \ln \frac{T}{T_i} \cdot \frac{dU}{dT},$$

og denne Relation giver, idet man indfører RICHARDS Ligning:

$$M = \ln \frac{T}{T_i}.$$

M er altsaa ingenlunde en Konstant. For det første ændres den for enhver Reaktion med Temperaturen, og dernæst er den for samme Temperatur forskellig for forskellige Processer, da dette gælder for T_i . Derimod er det sikkert rigtigt, at M ved alle de af RICHARDS undersøgte Processer er positiv, naar Forholdene betragtes ved almindelig Temperatur, idet nemlig T_i for disse Processer vistnok ligger meget lavt. Det lader sig heller ikke nægte, at M paavirkes forholdsvis lidt af Variationer i T og T_i , og at man derfor ofte vil kunne faa ligesaa konstante Værdier for M , som de af RICHARDS fundne. Men naar Forholdet imellem den mindste og største Værdi for M er som 1:15, er det vel ogsaa kun i uegentlig Forstand, at man kan tale om Konstans.

Men er M bestemt ved Udtrykket ovenfor, saa falder hermed ogsaa Theorien om Varmefyldedifferensens Indflydelse paa Forskellen imellem fri og samlet Energi. Af den grafiske Fremstilling af Relationerne mellem fri og samlet Energi (se Fig. 1 og Fig. 2) fremgaar det paa det tydeligste, at, forat Theorien skal være rigtig blot for Forholdets Fortegns Vedkommende, Affinitetskurven ikke maa kunne fortsættes gennem T_i , da i dette Punkt $A-U$ skifter Tegn, medens $c_2 - c_1$ bliver uforandret. Forholdene er saaledes adskillig mere indviklede end RICHARDS har antaget. Men naturligvis er der intet til Hinder for, at der ved beslegtede Processer optræder visse Regelmæssigheder ved Variationerne af Varmefyldedifferens og den bundne Energi, der kunne føre til en rigtig empirisk Relation. Kun er det umuligt paa Grundlag heraf at opstille almenlydige Relationer.

Omtrent samtidig med min første Afhandling¹⁾ om Affinitetsbestemmelse er VAN'T HOFF²⁾ paa Foranledning af den ovenfor omtalte RICHARD'ske Hypothese fremkommen med en theoretisk Undersøgelse, som tilsigter at afgøre, hvorvidt de af RICHARDS opstillede Beregninger er i Overensstemmelse med det Udtryk, som faas ved Integration af Grundligningen:

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{A-U}{T}.$$

Dette Udtryk bliver:

$$A = A_n + \alpha T - (c_1 - c_2) T \ln T, \quad (15)$$

naar de ovenfor af mig benyttede Betegnelser indføres. Omformer vi Ligning (11) til:

$$A = U_1 + T_1(c_2 - c_1) + \left[\frac{A_1 - U_1}{T_1} - (c_2 - c_1)(\ln T_1 + 1) \right] T + (c_2 - c_1) T \ln T,$$

ses det, at den derved fremkomne Relation er identisk med VAN'T HOFF's, idet: $A_n = U_1 + T_1(c_2 - c_1)$, og Konstanten α kan udtrykkes ved:

$$\alpha = \frac{A_1 - U_1}{T_1} - (c_2 - c_1)(\ln T_1 + 1).$$

Belagtes saadanne Processer, som udelukkende bestaa i en Koncentrationsændring, kan man, hvis Gaslovene gælder for Systemet, udtrykke Affiniteten ved:

$A = RT \cdot \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, hvor γ er Koncentrationen. Heraf uddrager VAN'T HOFF den Slutning, at Ledet αT i Formel (15) udtrykker den Affinitet, som skyldes Koncentrationsændring, idet altsaa: $\alpha = R \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, og at derfor dette Led maa forsvinde, naar

Koncentrationsvirkningen er elimineret, saaledes som det tilnærmelsesvis er Tilfældet ved de Forsøg, RICHARDS benytter til sine Beregninger. Affinitetsformlen blev da simpelthen:

$$A = A_n + (c_2 - c_1) T \ln T.$$

Heraf følger da atter:

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1)(1 + \ln T).$$

Man kan da heraf beregne Forholdet mellem Ændringen i Affinitet og Varmetoning med Temperaturen, idet ved 18°:

$$\frac{\left(\frac{dA}{dT}\right)}{\left(\frac{dU}{dT}\right)} = -6,7,$$

og er saaledes kommen til en Ligning af samme Form, som den RICHARDS opstiller, og med tilnærmelsesvis det samme Forhold mellem $\frac{dA}{dT}$ og $\frac{dU}{dT}$.

¹⁾ l. c.

²⁾ LUDWIG BOLTZMANN Festschrift. 233 (1904).

Ikke desto mindre er det næppe tilladeligt at se bort fra Leddet αT i Ligningen for A ved saadanne Processer, hvor Koncentrationsvirkningen er elimineret, idet dette Led optræder — ogsaa efter VAN'T HOFF's Anskuelser — naar der i den betragtede Proces overhovedet ingen Koncentrationsvirkning finder Sted. Man maa derfor i Almindelighed antage, at Koncentrationsændringsaffiniteten ikke dækkes af Leddet αT , og at altsaa, naar Gaslovene kunne anvendes, α er forskellig fra $R \cdot \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$.

VAN'T HOFF anvender ogsaa den fuldstændige Ligning paa Smeltbildungs- og Omdannelsesprocesserne og viser, at det almindelig kendte Forhold, at den ved højere Temperatur bestandige Modifikation har den største Varmefylde, er i Overensstemmelse med Theorien. Ved Omtalen af de enkelte tvivlsomme Data, som er i Modstrid hermed (f. Eks. Omdannelsen af Ammoniumnitrat ved 31°), nævnes som Konsekvens af denne Uoverensstemmelse Muligheden for Eksistensen af to Omdannelsespunkter.

Ligeledes i den nyeste Tid har H. v. JÜPTNER¹⁾ studeret Ændringen i fri Energi ved en Række Reaktioner i gasformige Systemer. Beregningen gennemføres paa dobbelt Maade, idet dels — i Tilslutning til et tidligere Arbejde af BODLÄNDER²⁾ — Affiniteten antages lineært varierende med Temperaturen, dels Affinitetsbestemmelsen foretages paa Grundlag af Thermodynamiken. Da den første Beregningsmaade ikke er theoretisk berettiget, skal vi her kun betragte den sidste.

Til Beregning af Ændringen i fri Energi benytter v. JÜPTNER det VAN'T HOFF'ske Udtryk for det maksimale Arbejde:

$$A = RT \cdot \ln K,$$

hvor R er Gaskonstanten og K Ligevægtskonstanten for den betragtede Proces, et Udtryk, som gælder, naar de reagerende Stoffer alle have Koncentrationen 1. Er dette ikke Tilfældet, maa der til Udtrykket for A yderligere adderes:

$$R \cdot T \cdot [\sum n' \ln \gamma' - \sum n'' \ln \gamma''],$$

hvor n' , γ' og n'' , γ'' betegner Molekylantal og Koncentration ved henholdsvis Begyndelses- og Slutningssystem. For at kunne bestemme A , maa man altsaa kun kende K i Afhængighed af Temperaturen. Denne Afhængighed udfindes ved Hjælp af VAN'T HOFF's Relation:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -q_T \cdot \frac{1}{RT^2},$$

hvor q_T er Varmeudviklingen ved T° , idet intel ydre Arbejde udrettes. v. JÜPTNER tænker sig nemlig Varmefylderne af Begyndelses- og Slutningssystemet givne ved Ligningerne:

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 39, 49 (1904), 40, 60, 65 (1904), 42, 235 (1904).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, 833.

$$\begin{aligned}c_1 &= \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 + \dots \\c_2 &= \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2 + \dots\end{aligned}$$

og søger herigennem at bestemme q som Funktion af Temperaturen. Hertil benyttes Ligningen¹⁾:

$$q_T = q_0 + (c_1 - c_2)T,$$

hvor q_0 er Varmendviklingen ved det absolute Nulpunkt. Indsættes heri Værdierne for c_1 og c_2 , bliver:

$$q_T = q_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)T + (\beta_1 - \beta_2)T^2 + (\gamma_1 - \gamma_2)T^3 + \dots,$$

og herved faas atter:

$$\ln K = \frac{q_0}{RT} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{R} \cdot \ln T - \frac{\beta_1 - \beta_2}{R} T - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2R} T^2 - \dots + \text{konst.}$$

Multiplikation med RT giver da endelig:

$$A = RT \ln K = q_0 + BT - (\alpha_1 - \alpha_2)T \ln T - (\beta_1 - \beta_2)T^2 - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2} T^3 - \dots,$$

idet $R \propto \text{konst. sættes} = B$.

Som en principiel Indvending imod denne Afledning af Ligningen for A skal fremhæves, at den støtter sig paa Gaslovene (nemlig begge de VAN'T HOFF'ske Formler), medens den fundne Ligning i Virkeligheden er uafhængig heraf, hvad der bl. a. kan ses af, at den kan udledes af Formel (4). Herigennem mister Udtrykket den Rækkevidde, som den forudsætningsfri thermodynamiske Afledning vilde give det. Endvidere savnes ved denne Afledning en nærmere Definition af de benyttede Varmefylder. Formlen bliver nemlig kun rigtig, naar Varmefylden er den saakaldte Middelvarmefylde, som er defineret ved:

$$c = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T c \cdot dT,$$

hvor c er den sædvanlige Varmefylde.

De numeriske Beregninger have mindre Interesse. Dels beregnes A for langt højere Temperaturer end de, for hvilke de benyttede Interpolationsformler vides at være gyldige. Dels indløber der ofte i Beregningerne temmelig betydende theoretiske Fejl. Ved Beregningen af Ammoniakens frie Dannelsesenergi findes saaledes ved 1300°, hvor Dissociationen antages at være praktisk fuldstændig: $A = 0$, medens det i Virkeligheden er Ligevægtskonstanten som er Nul. At man heraf finder $A = -\infty$, vil jo kun vise, at Angivelsen: „fuldstændig Dissociation“ naturligvis er værdiløs til Affinitetsberegning. Ved Beregning af Kvælstoftveiltedannelsen efter Ligningen: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ begaar JÜPTNER samme Fejl som RICHARDS (se S. 20), idet han nemlig forveksler Energidifferens og Varmetoning ved reversibel Omdannelse.

¹⁾ I JÜPTNERS første Afhandlinger staar fejlagtig $q_T = q_0 + (c_2 - c_1)T$, men, da de senere Beregninger er udførte efter den rigtige Formel, har jeg gennemført Ændringen i alle de senere Udtryk.

Ved at antage Varmefyldedifferensen, uafhængig af Temperaturen = 0 faar man $q_r = q_0$; ikke desto mindre foretages Integrationen af Ligningen:

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T}$$

ud fra den Forudsætning, at $Q = \text{konst.}$, saa at Udtrykket:

$$A = Q \cdot \ln T + \text{konst.}$$

erholdes. Her sættes nu besynderligvis $\text{konst.} = q_0$, saa at man faar den ganske fejlagtige Ligning:

$$A = q_0(1 + \ln T).$$

løvrigt giver ogsaa JÜPTNERS egen almindelige Formel for A et ganske andet Udtryk, nemlig:

$$A = q_0 + BT,$$

og dette Udtryk stemmer overens med Formel (6), som nemlig naar $a = b = c = \dots = 0$, giver:

$$A = U_n + \frac{A_1 - U_n}{T_1} \cdot T.$$

Naar Varmetoningen er konstant (og kun i dette Tilfælde), bliver saaledes Affinitetskurverne rette Linjer.

Efterat ovenstaaende var skrevet, har F. HABER i en udførlig Monografi: „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“, (München und Berlin 1905), behandlet Affiniteten ved Reaktioner i luftformige Systemer. Affinitetsberegningen sker ved Hjælp af VAN'T HOFF's Udtryk: $A = RT \cdot \ln K$, idet den støtter sig til Ligevægtsbestemmelser ved høj Temperatur. Affinitetens Ændring med Temperaturen beregnes thermodynamisk i Overensstemmelse med de i det foregaaende fremsatte Udtryk. — Som en lille Anke mod den indholdsrige Bog skal fremhæves HABER's Benyttelse af Betegnelsen: Reaktionsenergi for Ændringen i fri Energi. Dette Ord vil i Kraft af sin hidtidige Betydning nødvendigvis ofte blive misforstaaet.

II. Opløsningsprocesser.

Skal de i forrige Afsnit udviklede Formler og de Slutninger, som er dragne heraf, eksperimentelt verificeres, vil det som Regel være nødvendigt at undersøge Processer, ved hvilke Affinitetskurvernes Krumning er forholdsvis betydelig. Saa fremt nemlig A og $\frac{dA}{dT}$ ikke begge er meget smaa, vil man ellers ikke kunne vente at realisere de karakteristiske Punkter, som optræder paa Kurverne. Tillige vil man vistnok altid være nødsaget til at foretage Bestemmelserne gennem store Temperaturintervaller. Eksperimentelle Undersøgelser, der tilfredsstiller disse Fordringer, findes vistnok ikke. De talrige Undersøgelser, der særlig i den nyere Tid er udførte over elektromotorisk virksomme Kombinationer, og som udgøre det væsentligste Bidrag til de kemiske Processers Affinitetsbestemmelse, er næsten altid kun gennemførte for en enkelt eller nogle faa hinanden nærliggende Temperaturer, og vil derfor ikke kunne anvendes til det foreliggende Formaal. CZEPINSKI's¹⁾ og WEBER's²⁾ Polarisationsmaalinger er ganske vist gennemførte til ca. 1000°, men Affinitetskurverne forløbe her mærkelig nok lineært, idet den ved højere Temperatur optrædende stærke Krumning skyldes Virkningen af Sidereaktioner.

Betingelsen for, at Affinitetskurverne optræde med stor Krumning, er, som Ligning (2) viser os, at Processens Varmetoning varierer stærkt med Temperaturen, at med andre Ord Varmefyldedifferensen er betydelig. Dette er i særlig høj Grad Tilfældet ved Opløsning af Elektrolyter. Der indtræder ved denne Proces som Regel en meget betydelig Formindskelse i Varmefylde, som naar Opløsningerne ikke er koncentrerede, meget ofte naar en saadan Størrelse, at Opløsningens Varmefylde bliver mindre end Varmefylden af den deri indeholdte Vandmængde. De to Hovedarbejder paa dette Omraade, J. THOMSEN's³⁾ og MARIGNAC's⁴⁾, har paa det tydeligste fastslaaet dette Forhold, som yderligere er bleven bekræftet ved alle senere Maalinger⁵⁾. Dette har foranlediget mig til at foretage en nærmere Undersøgelse af Opløsningsprocesserne.

¹⁾ Zeitschrift für anorg. Chemie 19, 208 (1899).

²⁾ Ibidem 21, 305 (1899).

³⁾ Thermochemische Untersuchungen I, 25.

⁴⁾ Ann. de chem. et phys. [5] 8, 410 (1876).

⁵⁾ STACKELBERG: Zeitschrift für physik. Chemie 26, 544 (1898).

Ved Siden af den simple Oplosningsproces, hvorved et krystallinsk Stof gaar over til den opløste Tilstandsform, vil det nu lønne sig at undersøge Reaktionen, ved hvilke et Stof dannes i Oplosning f. Eks. ved Døbeltdekomposition, idet Begyndelsessystemet bestaar af krystallinske Stoffer. Affiniteten af saadanne Processer vil nemlig ofte være lettere at bestemme end af de egentlige Oplosningsprocesser, og Varmefyldedifferensen vil for samme opløste Stof være tilnærmelsesvis den samme.

Oplosningsaffiniteten bestemmes i Reglen lettest ved elektromotoriske Maalinger efter Metoder, som vi senere skulle betragte. Den herved bestemte Affinitet er imidlertid Affiniteten ved „differential Oplosning“, medens man direkte kun kan bestemme Oplosningsvarmen ved den „integrale“ Proces. Da Varmetoning og Affinitet naturligvis maa bestemmes for samme Oplosningsproces, er det nødvendigt først at gøre Rede for Sammenhængen imellem de ved disse to Reaktionsformer optrædende Energistørrelser.

1. Differential og integral Oplosning.

Naar en Oplosning dannes af en endelig Mængde Oplosningsmiddel, har man den integrale Oplosningsproces. Benytter man derimod en uendelig stor Mængde af en Oplosning, vil en endelig Stofmængde opløses heri ved differential Oplosning. De Ændringer i Energi og fri Energi, som ledsager disse Processer, ville være afhængige af de dannede Oplosningers Koncentration, der defineres som Forholdet imellem det opløste Stofs og Oplosningsmidlets Molekylantal, idet man for begge vælger en bestemt Molekylstørrelse.

Den integrale Oplosningsvarme ved Koncentrationen γ , som vi vil betegne med l_γ , betegner saaledes den Varmemængde som udvikles, naar eet Grammolekyle Stof opløses i saa meget Oplosningsmiddel, at Slutningskoncentrationen bliver γ . Ved Oplosning af eet Grammolekyle i uendelig meget Oplosningsmiddel af Koncentrationen γ vil der udvikles den differentiale Oplosningsvarme¹⁾, som vi betegner med λ_γ . Disse Oplosningsprocesser lader sig opfatte som Specialtillælde af den almindeligere, hvorved Koncentrationen γ_1 af en Oplosning ændres til γ_2 ved Oplosning af et Grammolekyle Stof. Sættes $\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = \gamma$, har vi den integrale Proces, og for $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ den differentiale.

Opløses Stofmængden γ i eet Grammolekyle Oplosningsmiddel, faas en Oplosning af Koncentrationen γ , og der udvikles Varmemængden $\gamma \cdot l_\gamma$. Opløses endvidere Stofmængden $d\gamma$ i den saaledes dannede Oplosning, faar man Varmedviklingen $\lambda_\gamma \cdot d\gamma$. Og adskilles endelig Oplosningen, idet der dannes $\gamma + d\gamma$ Oplosningsstof og eet Mol. rent Oplosningsmiddel, og hvorved Varmemængden $l_{\gamma+d\gamma}$ ($\gamma + d\gamma$) absorberes, har vi afsluttet en Kredsproces, ved hvilken Summen af alle udviklede Varmemængder er Nul. Altsaa har man:

$$\gamma \cdot l_\gamma + \lambda_\gamma \cdot d\gamma - (\gamma + d\gamma) l_{\gamma+d\gamma} = 0,$$

¹⁾ ROOZEBOOM benytter de samme Udtryk men betegner hermed Varmetoningerne ved Mætningskoncentrationen. Disse vil i det følgende blive betegnede l_s og λ_s .

eller:

$$\lambda_{\gamma} \cdot d\gamma = \gamma \cdot (l_{\gamma+d\gamma} - l_{\gamma}) + l_{\gamma} \cdot d\gamma,$$

hvoraf:

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} + \gamma \cdot \frac{dl_{\gamma}}{d\gamma}.$$

Temperaturen er her naturligvis forudsat konstant. Idet denne ogsaa tænkes uafhængigt varierende, bliver Udtrykket nøjagtigere formuleret:

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} + \gamma \cdot \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_T. \quad (15)$$

Man kan altsaa ikke beregne den differentiale Oplosningsvarme af den integrale alene, men maa tillige kende l_{γ} 's Koncentrationskoefficient i det paagældende Koncentrationspunkt. Man ser, at den differentiale Oplosningsvarme er større end den integrale, naar denne vokser med Koncentrationen, og omvendt, og at de to Størrelser derfor kun falde sammen, naar l_{γ} — og folgelig ogsaa λ_{γ} — er uafhængig af Koncentrationen.

Den differentiale Oplosningsvarme kan ogsaa udtrykkes ved den eksperimentel bestemmelige integrale Fortyndingsvarme f_{γ} , hvorved forstaas den Varmemængde, som udvikles, naar saa meget Oplosning, som indeholder eet Grammolekyle opløst Stof, blandes med uendelig meget Oplosningsmiddel, idet Begyndelseskonzentrationen er $= \gamma$. Vi benytter da tillige den differentiale Fortyndingsvarme φ_{γ} eller den Varmemængde, som udvikles, naar eet Molekyle Oplosningsmiddel blandes med uendelig meget af Oplosningen af Koncentrationen γ . Gaar vi ud fra en Oplosning af Koncentrationen γ og indeholdende Stofmængden γ , og tilføjes uendelig meget Oplosningsmiddel, udvikles Varmemængden $\gamma \cdot f_{\gamma}$. Denne Fortyndingsproces kan ogsaa ledes paa den Maade, at den oprindelige Oplosning fortyndes differentielt ved Tilsætning af $\frac{d\gamma}{\gamma}$ Oplosningsmiddel, hvorved der udvikles $\varphi_{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{\gamma}$, og derefter integralt til Koncentrationen 0. Da Begyndelseskonzentrationen ved den sidste integrale Fortynding er $= \gamma - d\gamma$, faas herved Varmedviklingen $f_{\gamma-d\gamma} \cdot \gamma$. Altsaa er:

$$\gamma f_{\gamma} = \gamma \cdot f_{\gamma-d\gamma} + \varphi_{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{\gamma},$$

eller:

$$\varphi_{\gamma} = \gamma^2 \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_T. \quad (16)$$

Tænker vi os en Oplosning af Koncentrationen γ fremstillet af γ Mol. Oplosningsstof og 1 Mol. Oplosningsmiddel, bliver den tilhørende Varmedvikling: $\gamma \cdot \varphi_{\gamma}$. Samme Oplosning kan nu fremstilles ved afvekslende differential Oplosning og Fortynding, og vi faar derfor:

$$\gamma \cdot l_{\gamma} = \varphi_{\gamma} + \gamma \lambda_{\gamma}$$

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} - \frac{\varphi_{\gamma}}{\gamma},$$

og heraf i Forening med (16):

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} - \gamma \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_{\tau}. \quad (17)$$

Dette Udtryk kan ogsaa faas af Formel (15), idet vi benytte Ligningen:

$$\lambda_0 = f_{\gamma} + l_{\gamma},$$

som udtrykker, at den Varmetoning, som finder Sted ved Dannelsen af en uendelig fortyndet Oplosning, er uafhængig af den Maade, hvorpaa Oplosningsprocessen ledes. Denne Ligning giver jo nemlig ved Differentiation:

$$\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} + \frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} = 0.$$

En Varmetoning, som ofte spiller en stor Rolle ved Affinitetsmaalingen efter den elektromotoriske Methode, er den differentiale Koncentrationsændringsvarme, eller den Varmemængde, som udvikles, naar et Molekyle opløst Stof bevæger sig fra en Oplosning af uforanderlig Koncentration γ_1 til en Oplosning af ligeledes uforanderlig Koncentration γ_2 . Denne Varmed udvikling udtrykkes let ved de ovenstaaende Udtryk, da den kan opfattes som Differensen imellem to differentiale Oplosningsvarmer. Man faar da:

$$\lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} + \gamma_2 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_2 - \gamma_1 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_1, \quad (18)$$

et Udtryk, som ved Hjælp af de omstaaende Formler ogsaa kan omskrives til:

$$\lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2} + \gamma_1 \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_1 - \gamma_2 \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_2. \quad (19)$$

Ved disse Ligninger er Koncentrationsændringsvarmen udtrykt ved lutter direkte maalelige Storrelser.

Gaar vi nu over til at betragte Temperaturens Indflydelse, finder vi de simpleste Forhold ved den integrale Proces. Er Varmefylden af eet Molekyle rent Stof c og af Stoffet i Oplosning¹⁾ c_{γ} , bliver jo simpelthen:

$$\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial T} = c - c_{\gamma}. \quad (20)$$

Ved den differentiale Proces har vi som Varmefylden af første System, idet Stoffmængden $d\gamma$ oploses i en Oplosning af Koncentrationen γ og indeholdende 1 Mol. Oplosningsmiddel:

$$c_1 = c \cdot d\gamma + \gamma \cdot c_{\gamma} + c',$$

og af andet System:

$$c_2 = c_{\gamma} + d\gamma \cdot (\gamma + d\gamma) + c',$$

¹⁾ Varmefylden af Stoffet i Oplosning defineres som Varmefylden af saa meget Oplosning, som indeholder eet Grammolekyle Stof, minus Varmefylden af den indeholdte Mængde Oplosningsmiddel i ren Tilstand.

hvor c' er Varmefylden af 1 Mol. Opløsningsmiddel. Altsaa er:

$$\begin{aligned} c_1 - c_2 &= c \cdot d\gamma + \gamma \cdot c_\gamma - \gamma \cdot c_\gamma + d\gamma - c_\gamma d\gamma \\ c_1 - c_2 &= c d\gamma - \gamma \cdot dc_\gamma - c_\gamma d\gamma. \end{aligned}$$

Altsaa er:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = \frac{c_1 - c_2}{d\gamma} = c - c_\gamma - \gamma \cdot \frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}. \quad (21)$$

Indfører vi heri:

$$c - c_\gamma = \frac{\partial l_\gamma}{\partial T}$$

og

$$-\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma} = \frac{\partial(c - c_\gamma)}{\partial T},$$

omformes (21) til:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = \frac{\partial l_\gamma}{\partial T} + \gamma \cdot \frac{\partial^2 l_\gamma}{\partial \gamma \partial T}, \quad (22)$$

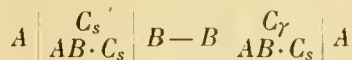
en Ligning, som ogsaa kan udledes ved Differentiation af Ligning (16) med Hensyn til T .

Man ser let, at analoge Formler lader sig opstille for den differentiale Opløsningsaffinitet. Men da denne i Reglen bestemmes direkte og lettere end den integrale, bliver disse Formler af mindre Vigtighed.

Den differentiale Opløsningsaffinitet bestemmes, som tidligere nævnt, lettest ved elektromotoriske Maalinger. Er det paagældende Salt AB , og lader begge dets Bestanddele sig anvende som Elektroder (reversible med Hensyn til henholdsvis Katjonen og Anjonen), vil Kombinationen:



hvor Indeks angiver Saltets Koncentration, og s er Mætningskoncentrationen, kunne benyttes til Bestemmelse af Opløsningsaffiniteten. Er den elektromotoriske Kraft π , vil nemlig den differentiale Opløsningsaffinitet for Gramækvivalentet udtrykkes ved: $\pi \cdot 96540 \cdot 0,2394$ kal. Det er imidlertid ogsaa muligt at bestemme Opløsningsaffiniteten ved saadanne Stoffer, hvis Bestanddele ikke lade sig anvende som Elektroder. Er AB nemlig tungtoploselig og findes en ligeledes tungtoploselig Forbindelse $AB \cdot C$, vil den elektromotoriske Kraft af Kombinationen:



paa samme Maade som ovenfor bestemme den differentiale Opløsningsaffinitet for Stoffet C , uanset dettes Beskaffenhed. Herved er den elektromotoriske Affinitetsbestemmelses Omraade betydelig udvidet.

De ret talrige Metoder, hvorved iøvrigt saavel differential som integral Opløsningsaffinitet lader sig bestemme, ere alle mere indviklede og skal her ikke omtales nærmere. Jeg skal kun henvise til, at man, saafremt Gaslovene kunne anvendes for de opløste Stoffer, let kan beregne Opløsningsaffiniteten af Opløseligheden. Men denne Methode vil kun i de færreste Tillælde kunne anvendes.

Den ovenfor afledede Formel for den differentiale Oplosningsvarmes Ændring med Temperaturen viser, at en stor Varmefyldedifferens $c - c_\gamma$ ikke umiddelbart vil forårsage en stor Krumning af Affinitetskurven, da denne Ændring ogsaa bestemmes af Ledet: $\gamma \cdot \left(\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma} \right)$. Denne Størrelse bliver = 0 ved uendelig fortyndet Oplosning, og vil ved endelig Koncentration vistnok altid være positiv og vokse med Koncentrationen. Udtrykkene for $\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T}$ og $\frac{\partial h_\gamma}{\partial T}$ viser, at ved fortyndede Oplosninger af Salte, hvor $c - c_\gamma$ er stor positiv, den differentiale Oplosningsvarme vil ændres langsommere med Temperaturen end den integrale, men at denne Differens aftager med voksende Fortynding. Ved koncentrerede Oplosninger derimod kan Størrelsen $\gamma \cdot \left(\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma} \right)$ spille en langt større Rolle, og da her ikke nødvendigvis $c > c_\gamma$, kan dette medføre, at her den differentiale Oplosningsvarmes Temperaturkoefficient bliver større (numerisk) end den integrales. Men da $c - c_\gamma$ overhovedet er langt større ved fortyndede end ved koncentrerede Oplosninger, vil som Regel Affinitetskurven ved de fortyndede Oplosninger fremvise den stærkeste Krumning.

Inden jeg gaar over til Beskrivelsen af de Metoder, som er benyttede til mine egne Maalinger af Oplosningsvarme og Oplosningsaffinitet, skal nævnes et Forhold, som forekommer mig at give Studiet af Oplosningsprocesserne særlig Vigtighed. Den Omstændighed, at fortyndede Saltoplosninger kunne blandes uden Varmetoning, hvad der er Tilfældet, naar Dissociationen af Saltene — saavel før som efter Blandingen — er fuldstændig, muliggør jo nemlig at bestemme Varmetoner ved Reaktion imellem de faste Salte ved Hjælp af Bestemmelser af Oplosningsvarmen, idet den samlede Reaktionsvarme bliver Differensen imellem de i Begyndelses- og Slutningssystemet indgaaende Saltes Oplosningsvarme. Er Processen: $A + B \rightarrow C + D$, bliver Varmedviklingen altsaa:

$$U = l_A + l_B - l_C - l_D,$$

naar l betegner Oplosningsvarmen i uendelig fortyndet eller — med tilnærmet Gyldighed — i stærkt fortyndet Oplosning. Herved faar Oplosningsvarmen Betydning som den Varmetoning, hvormed et Salt indgaar i en kemisk Proces, der foregaar imellem faste Salte, naar disse i vandig Oplosning er stærkt dissocierede. Eksakt kan Reaktionsvarmen naturligvis altid udtrykkes ved:

$$U = l_{A+B} - l_{C+D},$$

hvor l kan betegne Oplosningsvarmen ved en vilkaarlig Koncentration.

2. Kalorimetrisk Methode.

For at kunne bestemme Varmetoneringskurven er det nødvendigt at have en Maalemethode, som lader sig anvende ved en Række forskellige Temperaturer.

Man maa tillige kræve, at ogsaa smaa Varmetoner maa kunne bestemmes med Nøjagtighed. Som særlig egnet til at opfylde disse Fordringer valgtes en kalorimetrisk Kompensationsmethode, ved hvilken en negativ Varmetoning, som skal maales, kompenseres med en bekendt positiv Varmemængde, som bekvemt tilføres ad elektrisk Vej. Dette Princip er tidligere med Held bleven benyttet af H. v. STEINWEHR¹⁾ til Bestemmelse af Fortyndingsvarmen ved svage Opløsninger af Elektrolyter. Saa vidt det kan ses af den citerede Afhandling, synes Methoden at have givet gode Resultater.

Der er nu heller næppe Tvivl om, at man med Kompensationsprincippet som Grundlag kan udarbejde en kalorimetrisk Maalemethode af overordentlig Finhed. Ganske lignende Fordele som de, der paa de elektromotoriske Maalingers Omraade vandtes ved Indførelsen af den POGGENDORFF'ske Kompensationsmethode, som jo nu anvendes ved alle nøjagtige Bestemmelser af elektromotorisk Kraft, frembyder sig ved dette Princip's Anvendelse i Kalorimetrien. Man undgaar her for det første Termometerfejlen. Da Bestemmelserne udfores ved konstant Temperatur, kan endvidere Varmeuudvekslingen med Omgivelserne reduceres til et Minimum. Og af samme Grund bortfalder af Beregningen den reagerende Blandings saavel som Kalorimeterets Varmekapacitet og dennes i Reglen ukendte Forandring med Temperaturen. Endelig opnaar vi, naar der kompenseres med elektrisk Energi, at bestemme Varmetoningen udfra Maalinger af Spænding og Ledningsmodstand, hvad der paa Grund af disse Maalingers Finhed er et væsentligt Fortrin.

Det Apparat, som jeg benyttede, var særlig konstrueret til Bestemmelse af Opløsningsvarme. Kalorimeteret, hvori Opløsningen foregik, var et DEWAR's Vakuumskar, som var opstillet i en stor Termostat, en galvaniseret Jernbeholder fyldt med Vand (ca. 35 L.). Termostaten var forsynet med en overordentlig fintmærkende Termoregulator, som ved 20°—25° neppe tillod Temperaturændringer over 0°,002. Vakuumskarret, som rummede lidt over 500 ccm., var lukket med en tætsluttende Kautschukprop med fire Gennemboringer til Rører, elektrisk Ledning, Termometer og et Glasrør, hvorigennem Stoffet, som skulde opløses, bragtes ned i Kalorimeteret. Rørerens Træaxe var fort gennem et Glasrør ned i Kalorimeteret og bar forneden en skruebladet Vinge. Kommuni-

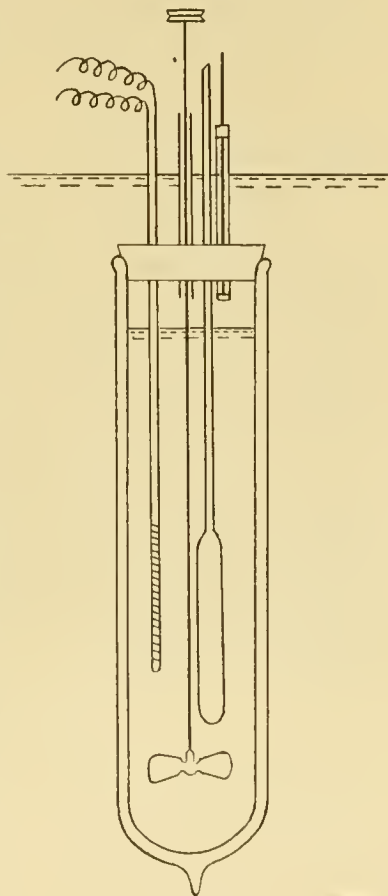


Fig. 6.

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 38, 185 (1901).

kation med Luften var hindret ved en Kviksølvafspærring. Termometeret benyttedes naturligvis ikke til Maaling af Temperaturændring men kun som Nulinstrument, idet Standen før og efter Forsøget var den samme. Beholderen havde ca. 30 ccm.s Rumfang og Termometeret en Diameter af ca. 0,08 mm. Med Toluol som Termometervædske svarede 1 cm. til $0^{\circ},003$, og en Temperaturændring paa $0^{\circ},00003$ kunde saaledes endnu iagttages. En saadan Temperaturændring svarede omtrent til 0,015 kal, da Vandværdi af Oplosning + Kalorimeter var ca. 500. Det er af Betydning at kende Vandværdiens omtrentlige Størrelse, da en fuldstændig Kompensation i Reglen var umulig. Man maa da indføre et Korrektionsled, beregnet af Temperaturændringen og Vandværdien, men dette Korrektionsled udgjorde som oftest kun Brøkdele af 1 %, saa at den utilstrækkelige Kendskab til Varmefylden ikke kommer til at spille nogen nævneværdig Rolle for Forsøgenes Nojagtighed.

Den elektriske Energi tilfortes ved at slutte en elektrisk Strøm igennem den i Kalorimeteret nedsænkede Modstand, og den maales ved Bestemmelse af Spændingen, idet Modstanden holdtes uforandret og var bestemt en Gang for alle. Som Strømkilde tjente et Akkumulatorbatteri paa 4 Celler. Batteriets Spænding maales efter Kompensationsmetoden paa den Maade, at Batteriet, sluttet gennem en Rheostatmodstand paa 10000—14000 Ohm, tjente som Strømgiver i det primære Strømløb, og en bestemt Brøkdel af Spændingen kompenseredes med et WESTON-element. Det viste sig imidlertid, at Spændingen af Batteriet, naar det gik over fra strømløs Tilstand (d: kun sluttet gennem Rheostatmodstanden) til strømgivende, idet det sluttedes gennem Modstandstraaden i Kalorimeteret, viste et i Begyndelsen meget brat Fald, som efterhaanden aftog, indtil Spændingen havde naaet en konstant eller næsten konstant Værdi. Saaledes fandtes ved ca. 4 Volts Spænding og 28,85 Ohms Modstand Spændingsfaldet at være:

Tid	Fald
0 Min.	$> 0,28 \%$
1 —	$> 0,24 -$
2,5 —	$> 0,18 -$
4 —	$> 0,08 -$
8 —	$> 0,04 -$
13 —	$> 0,01 -$
19 —	$> 0,00 -$
30 —	$> 0,00 -$

Saaledes er Spændingen efter et Fald paa $0,83 \%$ eller ca. 0,033 Volt i Løbet af 20 Min. bleven konstant. Dette Resultat anvendtes ved Forsøgene, idet Strømmen sluttedes gennem en udenfor Kalorimeteret beliggende Modstand af samme Størrelse som Maalemodstanden i Kalorimeteret, indtil Spændingen var bleven konstant. Ved simpel Kontaktvexling kunde da Strømmen føres gennem Maalemodstanden og Varmeren her tilføres ved konstant Spænding.

Som Maalemodstand anvendtes en ca. 1,5 Meter lang Manganintraad, der var viklet spiralformig om et Glasrør. Enderne af Manganintraaden var loddet til korte

Platintraade, som var indsmeltede i Glasrøret. Ved Hjælp af Kvægsølvkontakter kunde da Strømmen tilføres gennem de indeni Glasrøret anbragte, temmelig tykke Tilledningstraade af Kobber. Manganinspiralen var til Isolation fra den omgivende Vædske overtrukket med et tyndt Lag af Shellak. Det viste sig imidlertid, at denne Isolation i Længden ikke var holdbar overfor de Saltopløsninger, hvormed den var i Berøring. Den beskyttedes derfor ved at omgives med en Kvægsølvkappe, idet Spiralen anbragtes i et smalt, kort Reagensglas fyldt med Kvægsølv. Herved opnaaedes en fortrinlig Isolation, uden at der indførtes Ulemper med Hensyn til Varmefraførselen fra den opvarmede Spiral.

Manganintraaden var før Brugen i længere Tid opvarmet til 150° , hvorved visse Forandringer, som medfører en ringe Ændring i Modstanden, fores til Ende ¹⁾. Til Modstandens Temperaturkoefficient var det unødvendigt at tage Hensyn. Derimod kunde der ikke ses bort fra Modstanden i den øvrige Del af Strømløbet. Da denne Modstand dog kun beløb sig til 0,04 Ohm, medens Manganinspiralens Modstand r var 20–30 Ohm, indføres herfor let en Korrektion i Varmeberegningen, idet denne, naar Spændingen er π , udtrykkes ved $\pi^2: (r + 2 \times 0,04) = \pi^2: (r + 0,08)$ Joule.

Til Indførelse af Stoffet i Kalorimeteret tjente et 9 mm. vidt Glasrør, hvorigennem Kalorimeteret kunde sættes i Forbindelse med den ydre Luft. I dette Glasrør anbragtes et lidt smallere, indeholdende Stoffet og forneden lukket med en Prop, som kunde trykkes ud, naar Forsøget tog sin Begyndelse.

Fremgangsmaaden ved et Forsøg var da denne, at først Standen i Toluoltermometeret (efter omtrentlig Indstilling paa Termostatens Temperatur) allæstes i længere Tid, indtil den viste en konstant Forandring med Tiden. I gunstigste Tilfælde beløb denne Forandring sig til $0^{\circ},000002$ i Minuttet, men naaede ikke sjældent den tidobbelte Værdi. Regner vi med Værdien $0^{\circ},000002$, svarer hertil en Varmemængde paa omtrent 0,01 kal. i Minuttet, og der bliver altsaa ved et Forsøg paa 30 Minutters Varighed en Korrektion paa 0,3 kal. Da denne imidlertid kan bestemmes med nogenlunde Nøjagtighed og i de sjældneste Tilfælde udgør mere end $\frac{1}{2}\%$ af den samlede Varmetoning, lægger den ikke nøjagtige Maalinger væsentlige Hindringer i Vejen. Jeg har arbejdet en Del paa at bringe den mulige Temperaturændring i Kalorimeteret ned til en Størrelse, som man uden at formindske Forsøgets Nøjagtighed kunde se bort fra, men ved den Form af Kalorimeterkar, som jeg benyttede, er det vist neppe muligt. Men jeg antager det for sikkert, at med en noget ændret Forsøgsordning og noget bedre Apparater det forønskede Resultat vil kunne opnaas. — Var den omtalte konstante Temperaturændring indtraadt, indlededes Oplosningsprocessen, idet samtidig Strømmen sluttedes gennem Manganinspiralen. Rørhastigheden reguleredes saaledes, at Varmetillførselen og Varmeabsorptionen under hele Forsøget kompenserede hinanden, saaledes at kun smaa Temperaturforskydninger (indtil $0^{\circ},02$) for nogle Minutter kunde fremkomme. Før at dette kunde udføres maatte for hvert Stof udlindes en Krystalstørrelse, som kunde give en passende Oplosningshastighed. — Det var, som tidligere nævnt, nødvendigt at indføre en

¹⁾ OSTWALD-LUTHER: Hand- und Hilfsbuch 355 (1902).

Korrektion for Temperaturforskelligheden ved Forsøgets Begyndelse og Slutning, da en fuldstændig Kompensation ikke var mulig. Med 430 gr. Vand i Kalorimeteret, den Vandmængde, jeg sædvanlig arbejdede med, svarer 1 mm. paa Termometerskalaen til 0,13 kal., og da Korrektionen kun er ringe, faar Forandringer i Varmefylde ved Oplosning af Salt ikke nogen Indflydelse.

De første Bestemmelser foretoges med Bromkalium. Præparatet var fremstillet af Handelsvaren ved Omkrystallisation og Smeltning. Der anvendtes 430 gr. Vand, hvori opløstes portionsvis ca. 4,3 gr. Bromkalium. Resultaterne findes i Tabel 1.

Tabel 1.

<i>KBr</i>	$-l_1$	$-l_2$	J
4,114	42,82	(42,82)	—
4,302	42,54	42,54	0,00
4,377	42,15	42,27	— 0,12
4,353	42,05	41,99	+ 0,06
4,303	41,67	41,72	— 0,05
4,303	41,50	41,44	+ 0,06
4,255	40,98	41,17	— 0,19
4,327	40,89	(40,89)	—

Her betyder l_1 den fundne Oplosningsvarme for eet Gram Bromkalium, l_2 den af første og sidste Værdi som lineær Funktion beregnede Oplosningsvarme. Middeltallet for Afvigelserne ($-J = l_1 - l_2$) er 0,08 eller 2 $\frac{0}{100}$. Man ser en tydelig Formindskelse i Oplosningsvarme med stigende Koncentration, nemlig ca. $\frac{1}{4}$ kal for hver pCt.

Ved Forsøg med Kalium fandtes:

Tabel 2.

<i>NaCl</i>	$-l_1$	$-l_2$	J
4,300	18,96	18,99	— 0,03
4,300	18,06	18,02	+ 0,04
4,300	17,14	17,06	+ 0,08
4,300	16,12	16,08	+ 0,04
4,300	15,07	15,11	— 0,04

Her er Middeltallet for Afvigelserne 3 $\frac{0}{100}$. Naar man bemærker, at det ved disse Forsøg drejer sig om Varmetoning, der efter den almindelige kalorimetriske Methode kun vil give en Temperaturændring paa $0^{\circ},12 - 0^{\circ},35$, maa den opnaaede Nøjagtighed betegnes som tilfredsstillende og Methoden som brugbar. At der endnu langt fra er naaet den laveste Grænse for Forsøgsfejlen, men at Methoden har mange Muligheder for yderligere Forbedring, er jeg overtydet om, og det er min Hensigt — saasnart Lejlighed dertil frembyder sig — at foretage en Omordning af Fremgangsmaaden med det Formaal at eliminere de Fejlkilder, som jeg ved Arbejdet med Methoden har haft Lejlighed til at gøre mig bekendt med.

3. Elektrometrisk Methode.

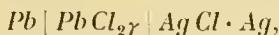
Til Bestemmelsen af den elektromotoriske Kraft af de for Affinitetsmaalingerne konstruerede Elementer benyttedes den POGGENDORFF'ske Kompensationsmethode. Som Arbejdselement benyttedes en Akkumulator, som sluttedes gennem to Rheostater, hvori en samlet Modstand af 10000—20000 Ohm var indskudt. I den sekundære Strømkreds, som sluttedes ved Hjælp af OSTWALDS Nøgle, fandtes den ene Rheostat, et Kapillarelektrometer samt enten et Weston-element eller Forsøgselementet. Disse Elementer kunde ved en let Kontaktvexling indskydes enkeltvis eller i Række. Der kompeniseredes ved Forandring af Modstanden i den Rheostat, som var fælles for begge Strømløb, medens Modstanden i den anden Rheostat holdtes konstant, sædvanlig paa 10000 Ohm.

Weston-elementet var sammenlignet med et andet af samme Type og med et Clark-element fra „Physikalisch-technische Reichsanstalt“, Berlin. Den Værdi for elektromotorisk Kraft som benyttedes var $\pi = 1,0185$.

Kapillarelektrometeret var af den oprindelige LIPPMANN'ske Form med en Følsomhed af 0,1 Millivolt. Den øverste Ende af Glasrøret paa Elektrometeret var forbunden med en Gummislange, der endte i en Trag. Heri fyldtes Kvægsolv, og man kunde da ved at hæve eller sænke Tragten bringe Menisken i Kapillaren i en passende Stilling.

4. Bestemmelser med Klorbly.

Ved Kombinationen:



hvor Index γ betegner, at Saltet er tilstede i vandig Opløsning ved Koncentrationen γ , er den elektromotoriske Kraft et direkte Udtryk for Affiniteten af følgende Proces:



Bestemmer man den elektromotoriske Kraft af to saadanne Elementer med forskellig Koncentration γ_1 og γ_2 , har man herigennem bestemt Koncentrationsændringsaffiniteten, nemlig som Differens imellem de to maalte Kræfter. Indskydes de to Elementer imod hinanden, bliver nemlig den strømgivende Proces:



eller omvendt. Er der i det ene Element en mættet Opløsning, medens Sammensætningen af Opløsningen i det andet Element ikke forandrer sig med Temperaturen, bliver den strømgivende Proces:



og Differensen imellem de elektromotoriske Kræfter angiver her altsaa den differentiale Opløsningsaffinitet for Blyklorid ved Koncentrationen γ .

Maalingerne gennemfortes dels med mættede Opløsninger af Klorbly, dels med Opløsninger af Koncentrationen 7,368 gr. og 2,736 gr. i 1000 ccm. Vand.

De Elementer, som benyttedes, var opbyggede paa følgende Maade: I Bunden af smaa Reagensglas, ca. 8 cm. høje og 8 mm. i Diameter, indsmeltedes Platintraade, og derefter indbragtes den som Blyelektrode tjenende elektrolytisk fremstillede Blyamalgam af Koncentrationen 0,72 0/0. Ved Elementerne med mættet Opløsning paafyldtes derpaa først lidt rent Blyklorid og derefter en Blanding af 1 Del Blyklorid og 4 Dele Sand, udrørt med en koncentreret Blykloridopløsning. Ved Elementerne med fortyndet Opløsning anvendtes Sand, gennemtrængt med Opløsningen. Tilsidst indsattes Klorløselektroderne, fremstillede efter JAHN¹⁾.

Sandfyldningen, som først er anvendt af COGGESHALL²⁾ ved Kalomelektroden, og som jeg tidligere³⁾ med Held har anvendt ved samme Elektrode, viste sig ogsaa her ved Blyamalgamelektroderne at have gunstige Resultater.

Klorløselektroderne, som anvendtes til de endelige Forsøg, havde — skont fremstillede med Udelukkelse af virksomt Lys — et usædvanlig mørkt Udseende, hvad der dog ikke synes at have haft nogen Indflydelse paa deres Brugbarhed. De udvaskedes før Brugen i længere Tid med den Opløsning, hvori de senere skulde benyttes.

Overfladen af Amalgamen blev — som foreløbige Forsøg uden Sandfyldning havde vist — ved længere Tids Berøring med Elektrolyten bedækkede af et hvidt Bundfald, som var meget tungtopløseligt i Vand, indeholdt Bly, men ikke Klor eller Kvægsolv, og som følgelig maa have været et Blyhydroxyd. Tilstedeværelsen heraf har, som man kan vente, ingen Indflydelse paa Blyelektrodens Spænding.

De færdige Elementer nedsattes i større Reagensglas, gennem hvis Prop Tilledningstraadene for Elektroderne indfortes. Disse Reagensglas fastgjordes i et Stativ og nedsænkedes i Termostaten, saaledes at Elementerne befandt sig flere Centimeter under Vædskeoverfladen, hvad der jo er af Betydning for Temperaturkonstansen. For at hindre Luftstrømninger var endvidere den øverste Del af Reagensglasset udfyldt med Vat.

Temperatursvingningen i Termostaten overskred ikke 0°,1.

Ved de endelige Forsøg opbyggedes 4 Elementer af hver af de 3 Former. De enkelte Elementer udviste ved Maalingerne fortrinlig Overensstemmelse; kun eet af de med fast Klorbly fremstillede viste ved højere Temperatur stærk Afvigelse, og disse Værdier er derfor ikke medtagne i Beregningen af Middeltallet. Resultaterne findes i den efterfølgende Tabel, hvor t er Temperaturen, π_1, π_2, \dots de enkelte elektromotoriske Kræfter i Volt og π disses Middeltal.

Tabel 3. Elementer med fast Klorbly.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
0	0,4864	0,4863	0,4866	0,4863	0,4864	0,4866	+ 0,0002
16,7	0,4800	0,4800	0,4802	0,4802	0,4801	0,4800	— 0,0001
30,5	0,4746	0,4747	0,4747	—	0,4747	0,4745	— 0,0002

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 33, 545 (1900).

²⁾ Ibidem 17, 62 (1895).

³⁾ Ibidem 50, 481 (1904).

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
40,5	0,4707	0,4708	0,4707	—	0,4707	0,4709	+ 0,0002
49,3	0,4672	0,4672	0,4673	—	0,4672	0,4670	— 0,0002
58,3	0,4636	0,4637	0,4637	—	0,4637	0,4634	— 0,0003
67,0	0,4601	0,4601	0,4600	—	0,4601	0,4599	— 0,0002
76,0	0,4561	0,4560	0,4560	—	0,4560	0,4563	+ 0,0003
84,0	0,4529	0,4530	0,4529	—	0,4529	0,4532	+ 0,0003
92,2	0,4497	0,4496	0,4498	—	0,4497	0,4499	+ 0,0002

Værdierne kan fremstilles ved en lineær Interpolationsformel, nemlig:

$$\pi = 0,4866 - 0,0003981 \cdot t,$$

efter hvilken Formel Værdierne under π' er beregnede. Denne Formel slutter sig særdeles nøje til Forsøgene, idet Middelafrvigelsen er 0,2 Millivolt. Den elektromotoriske Kraft af Elementerne med fast Klorbly fremstilles altsaa grafisk i Afhængighed af Temperaturen som en ret Linie.

Tabel 4. Elementer med Blykloridopløsning af Kone. 0,7368 o/o.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
0	0,4832	0,4830	0,4832	0,4832	0,4831	0,4831	0,0000
16,7	0,4860	0,4858	0,4858	0,4858	0,4859	0,4860	+ 0,0001
30,5	0,4876	0,4876	0,4874	0,4873	0,4875	0,4877	+ 0,0002
40,5	0,4885	0,4884	0,4884	0,4883	0,4884	0,4884	0,0000
49,3	0,4889	0,4888	0,4888	0,4886	0,4888	0,4888	0,0000
58,3	0,4890	0,4888	0,4888	0,4887	0,4888	0,4889	+ 0,0001
67,0	0,4892	0,4882	0,4885	0,4888	0,4886	0,4888	+ 0,0002
76,3	0,4886	0,4881	0,4880	0,4882	0,4882	0,4882	0,0000
84,0	0,4881	0,4878	0,4878	0,4873	0,4878	0,4877	— 0,0001
92,2	0,4877	0,4868	0,4865	0,4864	0,4868	0,4867	— 0,0001

Her kan den elektromotoriske Kraft udtrykkes ved en parabolisk Interpolationsformel, nemlig

$$\pi = 0,4831 + 0,0002024 t - 0,000001760 t^2,$$

der bestemmer den elektromotoriske Kraft med en Middelafrvigelse af 0,0001 Volt fra den direkte maalte.

Endelig gav Maalingerne med den mest fortyndede Oplosning følgende Resultat:

Tabel 5. Elementer med Blykloridopløsning af Kone. 0,2736 o/o.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
0	0,5094	0,5092	0,5084	0,5098	0,5092	0,5092	0,0000
16,7	0,5131	0,5126	0,5120	0,5135	0,5128	0,5131	+ 0,0003
30,5	0,5155	0,5156	0,5155	0,5149	0,5153	0,5155	+ 0,0002
40,5	0,5170	0,5170	0,5167	0,5166	0,5168	0,5169	+ 0,0001
49,3	0,5179	0,5179	0,5174	0,5175	0,5177	0,5177	0,0000

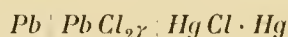
t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
58,3	0,5185	0,5184	0,5180	0,5184	0,5183	0,5183	0,0000
67,0	0,5188	0,5188	0,5185	0,5184	0,5186	0,5185	— 0,0001
76,3	0,5188	0,5188	0,5186	0,5184	0,5187	0,5186	— 0,0001
84,0	0,5185	0,5185	0,5181	0,5183	0,5184	0,5184	0,0000
92,2	0,5177	0,5176	0,5176	0,5180	0,5177	0,5178	+ 0,0001

π' er her beregnet efter den paraboliske Interpolationsformel:

$$\pi = 0,5092 + 0,0002634 t - 0,000001845 t^2$$

med en Middelfafvigelse af 0,1 Millivolt.

Den indbyrdes Overensstemmelse mellem Enkeltværdierne ved alle tre Forsøgsrækker samt Middelværdiernes nøje Overensstemmelse med de opstillede Interpolationsformler giver de fundne Tal en temmelig stor Sikkerhed. Som en yderligere Kontrol sammenlignedes Værdierne med nogle Bestemmelser af FERNAU i et Arbejde over vandige Blykloridopløsningers Konstitution ¹⁾. Her findes nemlig Maalinger af Kombinationen:



ved en enkelt Temperatur, nemlig 24°, og ved tre forskellige Koncentrationer. De sammenhørende Koncentrationer og elektromotoriske Kræfter ere:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{18} \text{Ækv.} & \pi &= 0,5363 \\ \gamma &= \frac{1}{72} \text{Ækv.} & \pi &= 0,5780 \\ \gamma &= \frac{1}{288} \text{Ækv.} & \pi &= 0,6230 \end{aligned}$$

Nu er Klorblyelektroden ved FERNAU's Maalinger maalt overfor Kalomel-elektroden, ved mine overfor Klor sølvelektroden. Man maa derfor for at kunne sammenligne fra FERNAU's Bestemmelser subtrahere Værdien for den elektromotoriske Kraft af Kombinationen $Ag \cdot Ag Cl - Hg Cl \cdot Hg$, som jeg ved en tidligere Lejlighed ²⁾ har bestemt. Ved 24° er den elektromotoriske Kraft = 0,047 ($\pi_{15^\circ} = 0,0439$, $\pi_{32} = 0,0498$), og herved findes af FERNAU's Værdier:

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,0555 & \pi &= 0,489 \\ \gamma &= 0,0139 & \pi &= 0,531 \\ \gamma &= 0,0037 & \pi &= 0,576 \end{aligned}$$

Herved interpolerer man for de af mig benyttede Koncentrationer $\gamma = 0,0530$ og $\gamma = 0,0197$ Værdierne $\pi = 0,490$ og $\pi = 0,517$, medens jeg fandt $\pi = 0,487$ og $\pi = 0,514$, i tilstrækkelig Overensstemmelse hermed. Det skal dog bemærkes, at FERNAU, som benytter Blyamalgamelektroder, ikke har nogen Angivelse af Amalgamens

¹⁾ Zeitschrift für anorgan. Chemie 17, 328 (1898).

²⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 50, 481 (1904).

Koncentration, og at en Forskellighed her jo muligvis kan foraarsage den lille Afvigelse paa 3 Millivolt.

Før vi gaa over til at undersøge selve Oplosningsaffiniteten, vil vi betragte Tallene i Tabel 3 for at afgøre, hvorvidt de udførte Maalinger er i Overensstemmelse med den HELMHOLTZ'ske Formel. Det er jo nemlig øjensynligt, at Thermodynamikens Anvendelse paa den elektromotorisk virksomme Proces:



kun vil føre til en Prøvelse af denne Formel, da Varmetoning er uafhængig af Temperaturen i det betragtede Temperaturinterval. Man faar nemlig ved Differentiation af Interpolationsformlen $\pi = 0,4866 - 0,0003981 t$:

$$\frac{d\pi}{dT} = -0,0003981,$$

og altsaa Varmetoning, udtrykt i Joule:

$$U = \left(\pi - T \frac{d\pi}{dT} \right) 96540,$$

$$U = [(0,4866 - 0,0003981 t) + 0,0003981 T] 96540$$

eller:

$$U = (0,4866 + 273 \cdot 0,0003981) 96540 \cdot 0,2394 \text{ kal.},$$

$$U = 13760 \text{ kal.}$$

Denne er altsaa den elektromotorisk bestemte Varmetoning, naar Omsætningen beløber sig til eet Ækvivalent efter den ovenstaaende Reaktionsligning. Nu er efter THOMSSENS¹⁾ direkte Maalinger Dannelsesvarmen for eet Ækvivalent Klorbly 41385 kal. og for den tilsvarende Mængde Klorsølv 29380 kal. Heraf finder man som Differens Varmetoning $U = 41385 - 29380 = 12005$ kal. Denne Varmetoning kan dog ikke direkte sammenlignes med den ovenfor fundne, da den elektromotorisk bestemte Varmetoning er beregnet for Bly som Amalgam af Koncentration 0,72%. De to Varmetoner maa følgelig differere med den Varmemængde, som udvikles ved (differential) Oplosning af Bly i Blyamalgam.

En elektromotorisk Bestemmelse af denne Varmetoning blev derfor foretaget, idet der opbyggedes og maalttes Bly-Blyamalgam-elementer med Klorblyoplosningen af Koncentrationen 0,7368% som Elektrolyt. Blyelektroderne var fremstillede ved elektrolytisk Udfældning af Bly paa Platintraade (Platinelektroder af den sædvanlige Form) af Blynitratopløsning og længere Tids Udvaskning med Klorblyoplosningen. Blyet udfældedes udpræget krystallinsk. Anordningen var i øvrigt ganske som ved Blyamalgam-Klorsøvelementerne, idet kun Klorsøvelektroden var ombyttet med en Blyelektrode. Resultaterne af Maalingerne er sammenstillede i Tabel 6, hvor Betegnelserne har den sædvanlige Betydning.

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen. III 337 og 381.

Tabel 6.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
9,0	0,0069	0,0070	0,0068	0,0069	0,0069	0,0071	+ 0,0002
19,0	0,0094	0,0095	0,0096	0,0096	0,0095	0,0094	— 0,0001
29,0	0,0114	0,0117	0,0122	0,0120	0,0118	0,0118	0,0000
49,0	0,0165	0,0165	0,0171	0,0168	0,0167	0,0164	— 0,0003
59,0	0,0190	0,0190	0,0192	0,0192	0,0191	0,0187	— 0,0004
69,0	0,0211	0,0212	0,0214	0,0213	0,0213	0,0211	— 0,0003
79,0	0,0232	0,0234	0,0237	0,0235	0,0235	0,0234	— 0,0001
89,0	0,0253	0,0253	0,0256	0,0255	0,0255	0,0258	+ 0,0003

Værdierne under π' er beregnede efter den lineære Interpolationsformel:

$$\pi = 0,0051 + 0,000233 t.$$

Ogsaa her kan man altsaa anse Varmetoningen for konstant. Den beregnes paa sædvanlig Maade efter HELMHOLTZ's Formel til:

$$U = (0,0051 - 273 \cdot 0,000233) 96540 \cdot 0,2394 \text{ kal.},$$

hvoraf:

$$U = -1350 \text{ kal.}$$

Amalgameringsvarmen er altsaa negativ i Overensstemmelse med MAZOTTO's Angivelser ¹⁾.

Vi kan nu korrigere den elektromotorisk bestemte Varmetoning for Processen:

$\frac{1}{2} Pb_{\text{met.}} + Ag Cl_{\text{fast}} \rightarrow \frac{1}{2} Pb Cl_{2 \text{kryst.}} + Ag_{\text{met.}}$ og finder $U = 13760 - 1350 = 12410 \text{ kal.}$, en Størrelse, som ligger THOMSEN's direkte bestemte Værdi: 12005 kal. saa nær, som man overhovedet kan vente det. I denne Henseende er altsaa Resultaterne af de elektromotoriske Maalinger i fuld Overensstemmelse med Thermodynamikens Fordringer.

Ogsaa i en anden Henseende har Bestemmelserne med Bly-Blyamalgam-elementerne Interesse, idet man jo her har et Udtryk for „Amalgameringsaffiniteten“, altsaa Oplosningsaffiniteten for Bly i den undersøgte Amalgam, og herigennem kan beregne Blyets Oploselighed i Kvægsolv. Vi ser af Interpolationsformlen, at $\pi = 0$ ved ca. -22° . Ved denne Temperatur er Oplosningsaffiniteten = 0 og altsaa Oploseligheden af Blyet = Koncentrationen af Amalgamen = 0,72 ⁰/₁₀₀. I Overensstemmelse med den ret betydelige negative Oplosningsvarme stiger nu Oploseligheden rask med Temperaturen. Da ifølge G. MEYER's Undersøgelse det osmotiske Tryk af de i Kvægsolv opløste Metaller er proportionalt med Koncentrationen ²⁾, kan man benytte Gaslovene for disse Oplosninger. Altsaa bliver ved den absolute Temperatur T Oplosningsaffiniteten ved en Oplosning af Koncentrationen γ :

¹⁾ DAMMER: Handbuch d. anorg. Chemie II. 2, 940. I denne Sammenhæng kan det interessere, at RICHARDS og LEWIS (Zeitschrift für phys. Chemie 28, 1. 1899) fandt Amalgameringsvarmen for Zink og Cadmium til henholdsvis 2255 og + 505 kal. samt uafhængig af Temperaturen.

²⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 7, 477 (1891). Det samme fandt RICHARDS og LEWIS l. c.

$$A_{\text{mol.}} = 4,58 \cdot T \cdot \log \frac{s}{\gamma} \text{ kal.},$$

hvor s er Koncentrationen af den mættede Opløsning. Da endvidere ligeledes ifølge G. MEYER Molekylet af de i Kvægsolv opløste Metaller er = Atomvægten, bliver her for Blyets Vedkommende $A_{\text{mol.}} = 2A_{\text{ækv.}}$. Beregner vi nu $A_{\text{ækv.}}$ af den fundne elektromotoriske Kraft, faar vi ved Indsætning heraf en Relation til Beregning af s . Idet γ , udtrykt i ‰, er = 0,72, finder man s af følgende Ligning, ligeledes udtrykt i ‰:

$$4,58 T (\log s + 0,143) = (0,0051 + 0,000233 t) 2 \cdot 96540 \cdot 0,2394$$

eller:

$$\log s = \frac{57,0 + 10,11 t}{1250 + 4,58 t}$$

Af denne Ligning kan man beregne s , altsaa Oploseligheden af Bly i Kvægsolv ved alle Temperaturer imellem 0° og 100° . Man finder saaledes ved 89° : $s = 3,79$ ‰ og ved 15° : $s = 1,44$ ‰, medens Gouy¹⁾ angiver Oploseligheden ved Stuetemperatur at være 1,3 ‰ i god Overensstemmelse hermed.

Vi gaa dernæst over til Undersøgelse af Oplosningsaffiniteten, som bestemmes af Differensen mellem de elektromotoriske Kræfter af Elementerne med og uden fast Klorbly. Af Tabel 3 og 4 finder vi følgende Tal:

Tabel 7.

t	π	π'	Δ
0	— 0,0033	— 0,0038	— 0,0005
16,7	+ 0,0058	+ 0,0057	— 0,0001
30,5	0,0128	0,0130	+ 0,0002
40,5	0,0177	0,0177	0,0000
49,3	0,0216	0,0217	+ 0,0001
58,3	0,0251	0,0255	+ 0,0004
67,0	0,0285	0,0288	+ 0,0003
76,3	0,0322	0,0321	— 0,0001
84,0	0,0349	0,0347	— 0,0002
92,2	0,0371	0,0370	— 0,0001

Værdierne under π' er beregnede efter Interpolationsformlen:

$$\pi_1 = -0,0038 + 0,000604 t - 0,00000176 t^2.$$

Den negative Værdi ved 0° fremkommer derved, at Oplosningen, hvis Koncentration jo er 0,7368 ‰, ved denne Temperatur er overmættet. Man beregner ved Hjælp af Interpolationsformlen, at $\pi = 0$ ved Temperaturen $6^\circ,4$. Ved denne Temperatur er altsaa Oploseligheden af Klorbly 0,7368 ‰.

For den svagere Oplosning bestemmes Oplosningsaffiniteten ved Tallene i Tabel 3 og Tabel 5:

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 18, 187 (1895).

Tabel 8.

t	π	π'	J
0	0,0228	0,0223	— 0,0005
16,7	0,0329	0,0330	+ 0,0001
30,5	0,0406	0,0409	+ 0,0003
40,5	0,0461	0,0463	+ 0,0002
49,3	0,0505	0,0507	+ 0,0002
58,3	0,0545	0,0550	+ 0,0005
67,0	0,0585	0,0587	+ 0,0002
76,3	0,0627	0,0626	— 0,0001
84,0	0,0656	0,0654	— 0,0002
92,2	0,0681	0,0679	— 0,0002

Her er π' bestemt ved Interpolationsformlen:

$$\pi_2 = 0,0223 + 0,000668t - 0,00000184t^2.$$

Indsættes heri $\pi = 0$, bliver $t = -31^\circ$. Saafremt Formlen har Gyldighed ved saa lav Temperatur, vil Oploseligheden af Klorbly altsaa her være $= 0,2736^{10}$.

Hvad der særlig falder i Øjnene ved disse Resultater, er den usædvanlig store Temperaturkoefficient. Man finder jo nemlig:

$$\frac{d\pi_1}{dT} = 0,000604 - 0,00000176t \times 2,$$

$$\frac{d\pi_2}{dT} = 0,000668 - 0,00000184t \times 2$$

og altsaa ved 0° :

$$\frac{d\pi_1}{dT} = 0,000604,$$

$$\frac{d\pi_2}{dT} = 0,000668,$$

hvad der svarer til en stærkt endotherm elektromotorisk virksom Proces.

Idet vi nu vil gaa nærmere ind paa disse Maalingers Resultater, vil det være praktisk at opstille de Udtryk, som angiver Oplosningsaffiniteten i kal. Vi maa da, naar vi bestemmer den ækvivalente Affinitet, multiplicere Interpolationsformlernes Koefficienter med $96540 \times 0,2394$. Herved faas:

$$A_1 = -88 + 13,97t - 0,0107t^2,$$

$$A_2 = 515 + 15,44t - 0,0426t^2$$

og heraf:

$$\frac{dA_1}{dT} = 13,97 - 0,0814t,$$

$$\frac{dA_2}{dT} = 15,44 - 0,0852t$$

og endvidere:

$$\frac{d^2 A_1}{dT^2} = -0,0814,$$

$$\frac{d^2 A_2}{dT^2} = -0,0853.$$

En Sammenligning imellem disse experimentelle Resultater og Theorien foretages nu ved Hjælp af de ovenstaaende Interpolationsudtryk tillige med Formel (11). Hertil kræves imidlertid Kendskab til $(c_2 - c_1)$, som for Blykloridopløsninger ikke er experimentelt bestemt. Jeg har derfor søgt at bestemme Klorblyets Opløsningsvarme i Afhængighed af Temperaturen men har hverken ved direkte eller indirekte Metoder naaet brugelige Resultater paa Grund af Klorblyets ringe Opløsnings-hastighed. Beregningen er da gennemført paa en anden Maade, idet Opløsningsvarmen og dens Temperaturkoefficient er bestemt af Interpolationsformlerne for A_1 og A_2 , $\frac{dA_1}{dT}$ og $\frac{dA_2}{dT}$. Man finder da nemlig ved Benyttelse af Ligningen:

$$U = A - T \frac{dA}{dT}$$

følgende Udtryk for Oppløsningsvarmen:

$$U_1 = -3901 + 22,21t + 0,0407t^2,$$

$$U_2 = -3700 + 23,26t + 0,0423t^2.$$

Vi faar altsaa ikke et lineært Udtryk, da hertil kræves, at A er udtrykt ved en Ligning af Formen $A = aT \ln T + bT + c$, og dette Udtryk kan jo ikke dækkes af de parabolske Interpolationsudtryk, som er benyttede. Forsøgenes Nøjagtighed er imidlertid ikke saa stor, at en Ændring i Affinitetskurvernes Krumning med Sikkerhed kan paavises. Vi kan derfor opnaa samme Nøjagtighed, naar vi udtrykker U som en lineær Funktion af Temperaturen, idet vi vælge de Udtryk, som bedst dækkes af de ovenstaaende. Vi faar da:

$$U_1 = -3888 + 26,0t,$$

$$U_2 = -3688 + 27,5t.$$

Herved udtrykkes altsaa den elektromotorisk bestemte differentiale Oppløsningsvarme for Koncentrationen henholdsvis 0,7368 % og 0,2736 %.

Den experimentelt bestemte Oppløsningsvarme¹⁾ er den integrale ved 18°. Ved denne Temperatur er $U_1 = -3420$ kal. og $U_2 = -3193$ kal. Antager vi nu U som en lineær Funktion af Koncentrationen, hvad der ved disse fortyndede Oplosninger neppe er meget forkert, bliver $U = \lambda$ udtrykt ved

$$-\lambda_\gamma = 3058 + 6810\gamma,$$

og heraf faar man ved Hjælp af Formel (16)

$$-l_\gamma = 3058 + 3405\gamma.$$

¹⁾ THOMSEN: Thermochemische Untersuchungen. III. 337.

Nu er THOMSENS Bestemmelse udført ved Mætningskoncentrationen. Her er $\gamma = 0,066$ ved 18° , og altsaa finder man ved denne Temperatur

$$l_s = -3282 \text{ kal.},$$

medens THOMSENS Værdi er:

$$l_s = -3400 \text{ kal.}$$

Overensstemmelsen kan ikke ventes bedre.

Hvad dernæst Temperaturindflydelsen angaar, ser man let, at følgende Relation finder Sted:

$$\frac{d\lambda_\gamma}{dT} = 28,4 - 45,0 \cdot \gamma,$$

hvoraf følger:

$$\frac{dl_\gamma}{dT} = 28,4 - 22,5 \cdot \gamma,$$

For de benyttede Koncentrationer bliver $\frac{dl_\gamma}{dT} = 27,2$ og $28,0$, altsaa ikke meget forskellig fra $\frac{d\lambda_\gamma}{dT}$. Differensen imellem disse to Temperaturkoefficienter kan findes af Formel (21), som jo giver:

$$\frac{\partial l_\gamma}{\partial T} - \frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = \gamma \cdot \frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}.$$

Størrelsen $\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}$ er i Overensstemmelse med de ovenfor fundne Tal altid positiv. For Opløsninger af Saltene Calcium-, Baryum-, Strontium- og Magniumklorid er ved Konecentrationen $\gamma = 1,64$ og $0,84$, Størrelsen $\gamma \frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}$ henholdsvis ca. 6 og ca. 4, hvad man kan beregne af MARIGNAC's Varmefyldebestemmelser, og extrapolerer man herfra til Koncentrationerne $0,0530$ og $0,0197$, finder man Tal, hvis Størrelseorden stemmer med de for Klorblyet fundne.

Da $\frac{\partial l_\gamma}{\partial T} = c - c_\gamma$, kan Opløsningernes Varmefylde bestemmes, idet man for c , Varmefyllden af fast Klorbly, benytter REGNAULTS Værdi $9,2$ (for Ækvivalentet). Man finder da:

$$c_{\gamma_1} = 9,2 - 27,2 = -18,0,$$

$$c_{\gamma_2} = 9,2 - 28,0 = -18,8,$$

hvilke Værdier gælder for et Gramækvivalent og omtrent svarer til de tilsvarende for fortyndede Opløsninger af Kloriderne af Calcium, Baryum, Strontium og Magnium. De er betydelig mindre end Varmefyllden af Blynitratopløsninger, hvad der stemmer med analoge Forhold hos andre Metaller.

De sammenhørende Værdier for U og A , beregnede af de paa Forsøgene grundede Interpolationsformler, findes i Tabel 9 udtrykt i kal. ved en Række Temperaturer.

Tabel 9.				
t	U_1	A_1	U_2	A_2
0	— 3888	— 88	— 3688	+ 515
10	3628	+ 48	3413	665
20	3368	175	3138	807
30	3108	294	2863	940
40	2848	406	2588	1065
50	2588	509	2313	1180
60	2328	604	2038	1288
70	2068	691	1763	1387
80	1808	770	1488	1477
90	1548	840	1213	1560
100	— 1288	+ 902	— 938	+ 1633

Fig. 7 fremstiller grafisk Indholdet af denne Tabel og viser Overensstemmelsen med Affinitets- og Energiændringskurvernes almindelige Forløb. Opløsningsvarmen, som ved 0° er betydelig negativ, voxer stærkt med Temperaturen, idet den samtidig nærmer sig Affiniteten. Under Forudsætning af en Extrapolations Berettigelse finder man, at λ_1 bliver Nul ved ca. 150, λ_2 ved ca. 135. Ved lidt højere Temperatur skæres Affinitetskurverne af Kurverne for λ , og vi har da Maximum af Affinitet.

Hvis Opløsningsvarmen var uafhængig af Koncentrationen, maatte det Punkt, hvor $\lambda_T = 0$, svare til Maximum af Opløselighed. Da nu Klorblyets Opløselighed ved 150 stiger med Temperaturen, og da tillige det Punkt, hvor $\lambda = 0$, stiger med Koncentrationen, bliver den samlede Virkning heraf, at Opløselighedsmaximet kommer til at ligge betydelig over 150° , og at Koncentrationen af den mættede Oplosning bliver saa stor, at vi ikke længere kan benytte det simple Udtryk $\left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_T = \text{konst.}$ En Beregning af Maximet kan derfor ikke gennemføres.

Da imidlertid Klorblyets Opløselighedskurve har Interesse i denne Sammenhæng, har jeg bestemt den indtil 100° . Da $\frac{d^2s}{dT^2}$ ved almindelig Temperatur er positiv og nødvendigvis maa være negativ i Opløselighedsmaximet, kunde man vente et Vendepunkt paa Kurven, men et saadant forekommer ikke under 100° . Jeg bestemte tillige Opløseligheden i $\frac{1}{2}$ n. Natriumnitrat, da det er sandsynligt, at herved Opløselighedskurven vil blive forskudt i Retning af synkende Temperatur. Men heller ikke paa denne Kurve kunde et Vendepunkt konstateres. Ogsaa heraf kan man slutte, at Maximet ligger betydelig over 150° .

Opløselighedsbestemmelserne foretoges ved Rotation af rent Klorbly med Opløsningsmiddel i en Termostat og — efter 3—4 Timers Rotation — Bestemmelse af den opløste Saltmængde ved Titring af et udtaget Rumfang (10 cm.) med Solvnitrat med Kaliumkromat som Indikator ¹⁾. I følgende Tabel anføres Resultaterne

¹⁾ Der tilsattes ringe Overskud af Kaliumkromat og dernæst Solvnitrat i ringe Underskud og filtreredes. I Filtratet kunde nu titreres skarpt.

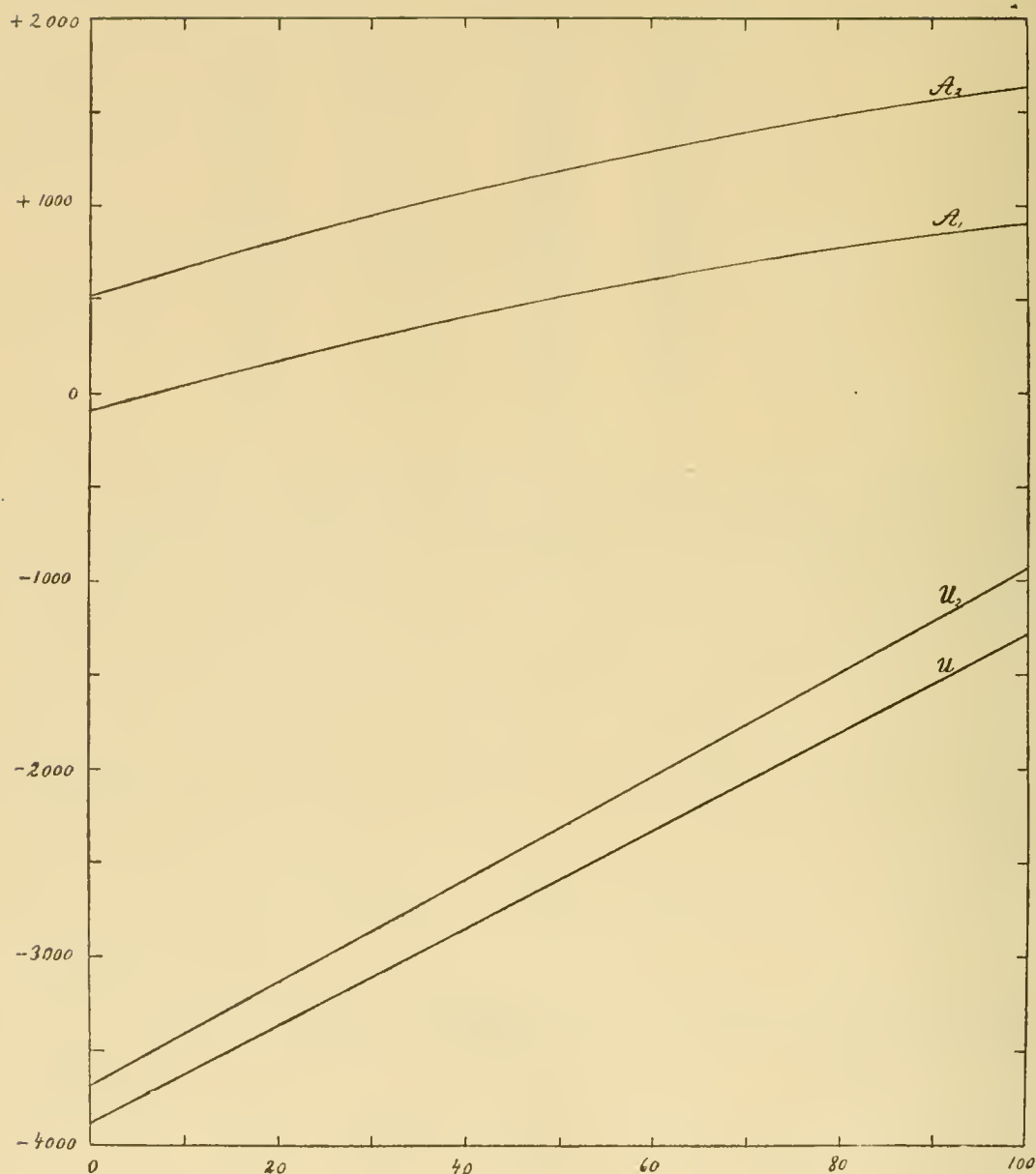


Fig. 7.

(Ækvivalentkoncentrationen), idet 2den Kolonne indeholder de fundne Tal med Vand som Oplosningsmiddel, 4de med Natriumnitratopløsningen; i 3die Kolonne anføres de Tal, som er beregnede af Interpolationsformlen:

$$s = 0,0494 + 0,000828 t + 0,00001062 t^2.$$

Tabel 10. Klorblyets Oploselighed.

t	I	II	III
20,3	0,0702	0,0708	0,1208
34,7	0,0921	0,0913	0,1467
52,4	0,1212	0,1225	0,1814
72,5	0,1655	0,1661	0,2277
100,1	0,2390	0,2396	0,3111

I Natriumnitratopløsningen er Klorbly øjensynlig betydelig lettere oploselig end i Vand, hvad man ogsaa maatte vente efter Oploselighedstheorien. Beregner vi s ved 6°,4 af Interpolationsformlen, findes $s = 0,055$, medens vi ved elektromotorisk Bestemmelse (se S. 43) fandt $s = 0,053$ ved denne Temperatur.

Der foreligger en ældre Maaling af Klorblyets Oploselighed ved forskellige Temperaturer af A. DITTE¹⁾, som fandt:

t	s
0	0,057
20	0,084
40	0,120
55	0,149
86	0,219

og disse Værdier er omtrent 20% større end de af mig fundne. DITTE angiver ikke sin Methode, og der foreligger saaledes den Mulighed, at Bestemmelsen er udført ved Titring, og at den benyttede Titervædske er bleven forkert bestemt. Da nemlig den af v. ENDE²⁾ og af A. A. NOYES³⁾ angivne Oploselighed ved 25° ligger paa den Kurve, som jeg har bestemt, og ligeledes den elektromotoriske fundne Værdi ved 6°,4, maa jeg anse mine Resultater for de rigtige.

Vi gaar dernæst over til at betragte Koncentrationsændringsaffiniteten, som bliver udtrykt ved Ligningen:

$$A = 603 + 1,50t - 0,00196t^2,$$

som giver en Kurve med samme Hovedegenskaber som Kurverne for Oplosningsaffiniteten. Varmetoningen ved Koncentrationsændringen er positiv, idet man finder:

$$U = 192 - 1,5 \cdot t.$$

Denne Koncentrationsændringsvarme staar nu ved en tidligere udviklet Formel (18) i Relation til Fortyndingsvarmen. I denne Formel, som lyder:

¹⁾ Comptes rendus. 92, 718 (1881).

²⁾ Zeitschrift für anorgan. Chemie 26, 129 (1901) ($s = 0,0776$ ved 25°,3).

³⁾ Zeitschrift für physikal. Chemie 9, 623 (1892) ($s = 0,0777$ ved 25°,0).

$$U = \lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} + \gamma_2 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_2 - \gamma_1 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_1,$$

kan de enkelte Led beregnes, idet λ_{γ} er udtrykt ved:

$$\lambda_{\gamma} = -3570 + 28,4l - 6000\gamma - 15\gamma l.$$

(Vi forudsætter stadig, at $\frac{\partial \lambda_{\gamma}}{\partial \gamma}$ kan sættes = konst. ved konstant Temperatur i det betragtede ringe Koncentrationsinterval). Denne Ligning giver nemlig ved Differentiation:

$$\frac{\partial \lambda_{\gamma}}{\partial \gamma} = -6000 - 45l,$$

hvoraf under de givne Forudsætninger:

$$\frac{\partial \lambda_{\gamma}}{\partial \gamma} = -3000 - 22,5l.$$

Heraf faar vi:

$$l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} = (6000 + 45l)(\gamma_1 - \gamma_2) - (3000 + 22,5l)(\gamma_1 - \gamma_2)$$

og, idet $\gamma_1 - \gamma_2 = 0,0333$:

$$l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} = 100 + 0,75l.$$

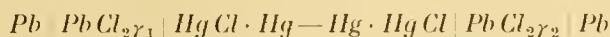
De differentiale og integrale Varmetoningers er her altsaa meget forskellige. Den sidstnævnte er jo simpelthen den integrale Fortyndingsvarme = $f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2}$ (se S. 29) og her altsaa den Varmemængde, som udvikles, naar en Opløsning, indeholdende 0,0530 Ækvivalenter i en Liter, fortyndes til Koncentrationen 0,0197 Ækvivalenter. Ejendommeligt ved denne Fortyndingsvarme er dens Fortegn, som jo er positivt, medens Oplosningsvarmen er negativ. Ifølge JULIUS THOMSEN¹⁾ har næsten altid Oplosningsvarmen og Fortyndingsvarmen for et Stof samme Fortegn, og kun ganske enkelte Stoffer danne Undtagelser fra denne Regel. For nu direkte at undersøge Rigtigheden af den fundne Værdi foretoges en Bestemmelse af Fortyndingsvarmen i det tidligere beskrevne Kalorimeter, dog uden Kompensation paa Grund af Varmetoningens Lidenhed. I Kalorimeteret anbragtes en Pipette, som var udtrukket i en ganske tynd Kapillar og indeholdt 50 ccm. af den stærke Blyklorid-opløsning. For oven var paasat en Gummislange, som forte ud gennem Tillednings-roret og var lukket med en Klemhane. Kalorimeteret indeholdt 350 gr. Vand. Efter at Temperaturligevægt var indtraadt blandedes Opløsningen med Vandet, idet Klemhanen aabnedes, og Opløsningen pressedes ud ved Hjælp af en Gummiballon. Da den Temperaturændring, som skulde maales, kun var ca. $\frac{1}{1000}^{\circ}$, var det af Vigtighed, at der var indtraadt fuldstændig Temperaturligevægt. Efterfølgende Tabel viser Forsøgets Gang. θ er Tiden i Minutter, l Toluoltermometrets Stand i cm.

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen III, 28.

I			II		
θ	t	$\frac{dt}{d\theta}$	θ	t	$\frac{dt}{d\theta}$
0	10,63	$\left. \begin{array}{l} 0,014 \\ 0,012 \\ 0,014 \\ 0,012 \\ 0,012 \end{array} \right] 0,0128$	0	13,63	$\left. \begin{array}{l} 0,022 \\ 0,020 \\ 0,024 \end{array} \right] 0,022$
5	10,70		5	13,74	
10	10,76		10	13,84	
15	10,83		15	13,96	
20	10,89			Forsøg	0,090
25	10,95		17	14,14	$\left. \begin{array}{l} 0,075 \\ 0,055 \\ 0,020 \\ 0,024 \\ 0,020 \end{array} \right] 0,022$
	Forsøg	0,095	19	14,29	
27	11,12	0,060	21	14,40	
28	11,18	0,050	26	14,50	
29	11,23	0,035	31	14,62	
31	11,30	$\left. \begin{array}{l} 0,015 \\ 0,013 \\ 0,011 \\ 0,012 \\ 0,013 \end{array} \right] 0,0131$	36	14,74	
33	11,33		41	14,84	
39	11,41				
47	11,52				
52	11,58				
62	11,71				

Forsøgstemperaturen var 19°,1. Ved Tillførsel af en bestemt Mængde elektrisk Energi var Termometerangivelserne bestemte, idet 1,2 kal. svarede til 1 cm. Af Forsøg I finder man en Temperaturstigning paa 0,28 cm., og heraf beregnes Varmetoningen + 0,31 kal. Af Forsøg II faas 0,37 kal. Middeltallet 0,36 er altsaa den Varmemængde, som udvikles, naar 50 cc. Blykloridopløsning af Koncentrationen 0,7367⁰ o fortyndes til det 8-dobbelte Volumen. For eet Ækivalent bliver Varmetoningen + 130 kal. og ved Slutningskoncentrationen $\gamma = 0,0197$ ca. + 60 kal., en Varmemængde, som med Hensyn til Fortegn og Størrelseorden stemmer overens med den elektromotorisk bestemte Værdi + 114 kal.

En videre Støtte for Maalingernes Rigtighed haves i de Resultater, som er meddelte af FERNAU i dennes tidligere omtalte Arbejde. Her findes nemlig Bestemmelser af Kombinationen:



ved 24°. Der fandtes følgende Værdier:

γ_1	γ_2	π
0,0555	0,0139	0,0427
0,0139	0,0037	0,0481

Heraf interpolerer man (med nogle Millivolts Usikkerhed) $\pi = 0,0290$ ved Koncentrationerne $\gamma_1 = 0,0550$, $\gamma_2 = 0,0197$, og heraf beregnes $A = 660$ kal., medens Interpolationsformlen giver $A = 638$ kal., i god Overensstemmelse hermed.

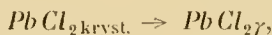
Tilbage staar endnu kun at diskutere Resultaterne af de oprindelige Maalinger af Elementer med opløst Klorbly, hvor den virksomme Proces er udtrykt ved:



Men denne Proces er jo en Sum af de to Processer:



og:



som allerede er undersøgt, og den samme Overensstemmelse med Thermodynamiken, som vi fandt ved denne Undersøgelse, maa derfor vise sig ogsaa ved de oprindelige Maalinger. Vi skal derfor ikke komme nærmere ind paa de herhenhørende Beregninger, men kun anføre deres Resultater. I efterfølgende Tabel angives Affiniteten i kal., beregnet efter Interpolationsformlerne:

$$A_1 = 11163 + 4,678 t - 0,04068 t^2 \quad (\text{I})$$

$$A_2 = 11768 + 6,088 t - 0,04264 t^2 \quad (\text{II})$$

og tillige Værdierne for U efter de lineære Interpolationsformler, der udledes af Formlerne for A (se S. 45):

$$U_1 = 9886 + 24,56 t,$$

$$U_2 = 10106 + 26,33 t.$$

Tabel 11.

t	A_1	U_1	A_2	U_2
0	11163	9886	11768	10106
10	11206	10132	11825	10369
20	11241	10377	11873	10632
30	11267	10623	11913	10896
40	11285	10868	11944	11159
50	11295	11114	11966	11422
60	11298	11359	11980	11686
70	11292	11605	11986	11949
80	11277	11851	11985	12212
90	11255	12096	11972	12476
100	11226	12342	11951	12739

Man ser af denne Tabel, at A_1 har et Maximum imellem 50° og 60° og A_2 imellem 70° og 80° . Nojagtig findes disse Temperaturer af Interpolationsformlerne,

idet man sætter $\frac{dA_1}{dT} = 0$ og $\frac{dA_2}{dT} = 0$. Man faar da:

$$t_{i,1} = \frac{4,678}{0,80136} = 57,5$$

$$t_{i,2} = \frac{6,088}{0,08528} = 71,4$$

Ved disse Temperaturer bliver nu tillige A og U identiske, og vi finder en Beliggenhed af Affinitets- og Energiændringskurverne, som svarer til den

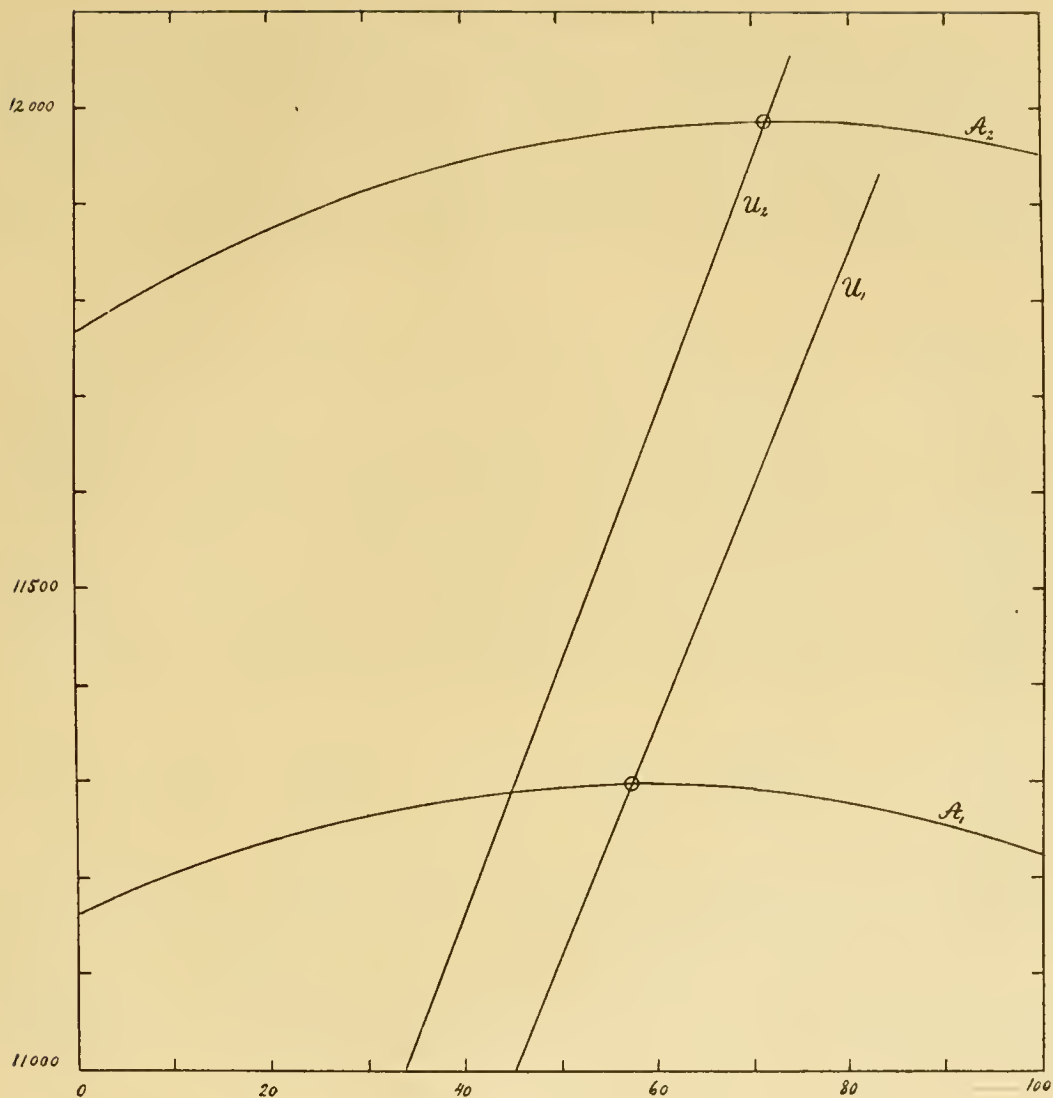


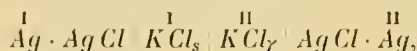
Fig. 8.

paa Fig. 8 fremstillede, idet $\frac{dU}{dT}$ er positiv og U under T_i er mindre, over T_i større end A og endvidere $\frac{d^2A}{dT^2}$ negativ. I denne Henseende har disse Bestemmelser stor Interesse, idet et Affinitetsmaximum her virkelig er paavist, hvad der — saavidt mig bekendt — ikke er Tilfældet ved nogen tidligere maalt galvanisk Kombination.

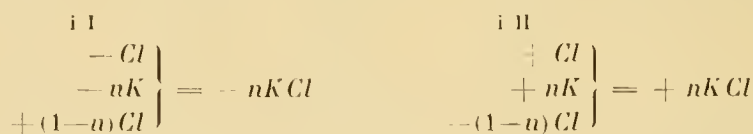
Resultaterne overses let ved den grafiske Fremstilling i Fig. 8.

5. Bestemmelser med Klorkalium.

Den Proces, som bestemtes, var den differentiale Oplosning ved Koncentrationen $KCl + 200 H_2O$, hvad der svarer til 20,70 gr. Salt i 1000 gr. Vand eller Ækvivalentkoncentrationen $\gamma = 0,2775$. Da Kalium neppe kan anvendes som Elektrode metal, kan man ikke bygge Elementer af samme Type, som de ved Klorbly benyttede ¹⁾. Man er da henvist til Kombinationer med Vædskegrænsellade, som her kunne anvendes, da Kalium og Klor i Oplosninger af Klorkalium have meget nær samme Overføringstal. Det benyttede Element var sammensat paa følgende Maade:



og Retningen af den elektromotoriske Kraft i dette Element er naturligvis fra $\overset{I}{Ag}$ til $\overset{II}{Ag}$, da $s > \gamma$. Passerer Elektricitetsmængden $F = 96540$ Coulomb igennem Elementet, som tænkes saa stort, at herved ingen Koncentrationsændring af Betydning foregaar, og gaar Strømmen i den elektromotoriske Krafts Retning, vil ved $\overset{I}{Ag}$ dannes eet Mol. $AgCl$, altsaa fjernes eet Ækvivalent Cl , medens den modsatte Proces vil foregaa ved $\overset{II}{Ag}$. Endvidere vil der fra Elektrolytrummet I fjernes nK som tilføres Elektrolytrummet II, naar n er Overføringstallet for Kalium, medens $(1-n)$ Cl bevæges i den modsatte Retning. Der vil altsaa i alt finde følgende Stoftilførsel Sted:



Foruden en Transport af faste Stoffer, som ikke influerer paa den elektromotoriske Kraft, er Processen i Elementet altsaa den, at $nKCl$ overføres fra I til II for hver Elektricitetsmængde F , der passerer Elementet. Idet vi nu kan sætte $n = \frac{1}{2}$, ser vi, at den elektromotoriske Proces: $KCl_{kryst} \rightarrow KCl_\gamma$ bestemmes ved det dobbelte af Elementets elektromotoriske Kraft eller, at den ækvivalente (her ogsaa molekulare) Oplosningsaffinitet kan udtrykkes ved:

$$A = 2\pi \cdot 96540 \cdot 0,2394 \text{ kal.},$$

naar π er den elektromotoriske Kraft.

Ved Elementer af den her beskrevne Type er Forholdene altsaa ikke saa simple som ved Koncentrationselementer uden Overføring, der benyttedes ved Bly-

¹⁾ Følgende Elektrode: $M \mid MX, KX$, — vil dog være reversibel med Hensyn til Kalium, idet M er et Elektrode metal, X en vilkaarlig Anjon. Er MX og KX tungtopløselige Salte, vil man f. Eks. ved Kombinationen:



kunne maale Oplosningsaffiniteten af Klorkalium ved Koncentrationen γ .

klorid, idet den elektromotoriske Kraft tillige afhænger af Overføringstallene. Vi har ved de foranstaaende Betragtninger forudsat, at disse Overføringstal er uafhængige af Koncentrationen, hvad der er af Betydning, da Koncentrationsændringen paa Grænsefladen er kontinuerlig, og da endvidere den mættede Oplosnings Koncentration varierer med Temperaturen. Gaar man imidlertid ud fra, at denne Betingelse er opfyldt, hvad der sikkert er tilnærmelsesvis rigtigt, gælder det kun om at holde Koncentrationen konstant i den Del af den fortyndede Oplosning, som umiddelbart omgiver Elektroden. Dette opnaaedes ved at give Elementerne den nedenfor beskrevne Form.

To smaa Reagensglas (se Fig. 9), ca. 12 cm. lange og 0,8 mm. vide, tjente som Elektrodekar for hver sin Klørsøvelektrode. I det ene anbragtes paa Bunden og omgivende Elektroden en Blanding af rent Sand og Klorkalium, gennembrængt med en mættet Klorkalium-opløsning, og derover et Sandlag med svag Klorkaliumopløsning. I det andet fandtes ligeledes Sand, mættet med den svage Oplosning, og her var Elektroden anbragt for oven i Reagensglasset. Begge Karrene var nedsænkede i et stort Kar, fyldt med den svage Oplosning og delvis med Sand, og bragtes paa denne Maade gennem to smaa Huller henholdsvis foroven og forneden i Reagensglassene i Kommunikation indbyrdes. Ved denne Indretning var Diffusionen i høj Grad vanskeliggjort, saa at Elementerne — efter at være nedsænkede i Termostaten — uden Skade kunde holdes sluttede til Stadighed, hvad der er meget bekvemt i Sammenligning med den almindelige Methode, ved hvilken en Hævertforbindelse skal slutes, hver Gang der skal foretages en Maaling.

Der opbyggedes fire Elementer, der stemte særdeles godt overens. Kun viste et enkelt Element ved 60° et pludseligt Fald i elektromotorisk Kraft og var ligesaa ved højere Temperatur afvigende fra de øvrige, og disse Værdier er derfor ikke tagne med i Beregningen af Middeltallet. Iøvrigt findes Resultaterne meddelt i nedenstaaende Tabel.

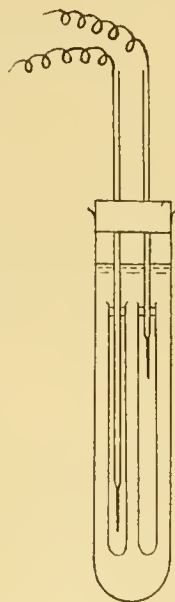


Fig. 9.

Tabel 12. Klorkaliumelementer.

l	π_1	π_2	π_3	π_4	π	A
0	0,0562	0,0560	0,0562	0,0563	0,0562	2598
14,2	0,0637	0,0634	0,0638	0,0638	0,0637	2944
30,1	0,0711	0,0710	0,0714	0,0712	0,0712	3291
45,2	0,0782	0,0781	0,0784	0,0782	0,0782	3615
60,2	0,0850	0,0849	—	0,0850	0,0850	3929
76,0	0,0915	0,0916	—	0,0918	0,0917	4239
90,3	0,0967	0,0967	—	0,0969	0,0968	4475

Under A findes Affiniteten af Processen $KCl_{\text{kryst.}} \rightarrow KCl_{\text{f}}$ udtrykt i Kalorier.

At π voxer med Temperaturen, stemmer med den negative Oplosningsvarme.

Fremstiller man π grafisk i Afhængighed af Temperaturen, faas en Kurve, der krummer mod Temperaturaxen, i Overensstemmelse med den ved Processen stedfindende Formindskelse i Varmefylde. En Sammenligning i kvantitativ Henseende kan foretages, naar Opløsningsvarmen og dens Temperaturkoefficient er bekendt.

Jeg bestemte derfor Opløsningsvarmen af Klorkalium ved en Række Temperaturer i det beskrevne Kompensationskalorimeter. Det hertil benyttede Præparat var fremstillet af Handelsvaren ved Omkrystallisation af varmt Vand og derpaa af rygende Saltsyre, hvorefter Saltet var smeltet til Fjernelse af tilstedeværende Dekrepitationsvand. Paa denne Maade erholdtes det som en islignende Krystalmasse, som nu ved at knuses og sigtes kunde faas i en passende Form til Opløsningsforsøgene.

Kalorimeteret indeholdt 400 gr. Vand. Ved hver Temperatur opløstes 13,800 gr. i 5 Portioner paa 2,760 gr. Saaledes erholdtes ved hver Temperatur 5 Bestemmelser ved Koncentrationerne $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ og $\frac{5}{6}$ Molekylprocent. Efter det 3dje Forsøg havde Opløsningen altsaa Sammensætningen $KCl + 200 H_2O$.

Der benyttedes ved disse Forsøg en Manganinspiral med Modstanden 22,50 Ohm. I den øvrige Del af Ledningen var Modstanden 0,025 Ohm. Der udvikledes altsaa i Manganintraaden i hvert Sekund Varmemængden π^2 : 22,55 Joule, naar π er Spændingen af Batteriet, og den for Grammolekylet beregnede Varmetoning bliver saaledes:

$$-U = \pi^2 \theta \cdot \frac{74,60 \cdot 0,2394}{2,760 \cdot 22,55} \text{ kal.}$$

eller:

$$-U = \pi^2 \theta \cdot 0,2870 \text{ kal.,}$$

naar θ betegner Strømtiden i Sekunder.

I nedenstaaende Tabel anføres Resultaterne. $L_{uk.}$ betegner her den Varmemængde, som beregnes af π og θ ved Hjælp af ovenstaaende Formel, L_k er Korrektionen (se S. 35) og L_k den korrigerede Varmemængde.

Tabel 13.

$t = 19^{\circ},71$

π	θ	$L_{uk.}$	L_k	L_k
3,944	1005	4486	— 16	4470
3,933	1000	4439	+ 4	4443
3,952	975	4370	+ 31	4404
3,943	981	4376	+ 6	4382
3,933	979	4345	— 9	4336

$t = 25^{\circ},01$

π	θ	$L_{uk.}$	L_k	L_k
3,965	949	4281	— 15	4266
3,958	938	4217	+ 28	4245
3,961	940	4232	— 5	4227
3,946	942	4209	— 8	4201
3,927	943	4173	+ 7	4180

$t = 30^{\circ},_{05}$				
π	θ	$L_{uk.}$	\perp	L_k
3,942	903	4026	+ 21	4047
3,937	905	4024	+ 22	4046
3,955	908	4079	— 19	4060
3,949	900	4027	— 4	4023
3,941	902	4020	+ 27	4047
$t = 40^{\circ},_{33}$				
π	θ	$L_{uk.}$	\perp	L_k
3,965	812	3663	+ 2	3665
3,983	805	3665	— 3	3660
3,981	807	3670	+ 4	3674
3,997	801	3672	— 4	3668
3,991	810	3702	— 28	3674

Forsøgene ved $19^{\circ},_{71}$ og $25^{\circ},_{04}$ er aabenbart de nøjagtigste. Vi finder her en regelmæssig Forøgelse i Oplosningsvarme med voxende Koncentration. Denne Forøgelse er større ved den lavere Temperatur. Ved $30^{\circ},_{05}$ og $40^{\circ},_{33}$ varierer Værdierne paa uregelmæssig Maade, og Oplosningsvarmens Afhængighed af Koncentrationen kan ikke udledes af disse Forsøg. Men man kan slutte af Forsøgene ved lavere Temperatur, at Oplosningsvarmens Variation med Koncentrationen ved 30° — 40° kun er ringe, idet $\frac{dL}{d\gamma}$ i Nærheden af disse Temperaturer bliver $= 0$. Der begaas derfor neppe nogen væsentlig Fejl, naar man her sætter $l_{\gamma} = \lambda_{\gamma} =$ Middeltallet af de foretagne Bestemmelser. Altsaa har vi:

$$l_{30^{\circ},_{05}} = \lambda_{30^{\circ},_{05}} = -4046$$

$$l_{40^{\circ},_{33}} = \lambda_{40^{\circ},_{33}} = -3668$$

For de to lavere Temperaturers Vedkommende finder man den integrale Oplosningsvarmes Afhængighed af Koncentration udtrykt ved følgende Tal:

$$-l_{19^{\circ},_{71}} = \begin{bmatrix} 4470 \\ 4457 \\ 4439 \\ 4425 \\ 4407 \end{bmatrix} \quad -l_{25^{\circ},_{04}} = \begin{bmatrix} 4266 \\ 4255 \\ 4346 \\ 4235 \\ 4224 \end{bmatrix}$$

hvor Værdierne er ordnede paa samme Maade som i Tabellerne. Heraf finder vi (idet λ beregnes efter Formel 15 S. 29) Oplosningsvarmen ved Koncentrationen $KCl + 200H_2O$:

$$l_{19,71} = -4439 \quad \lambda_{19,71} = -4391$$

$$l_{25,04} = -4246 \quad \lambda_{25,04} = -4213$$

$$l_{30,05} = -4046 \quad \lambda_{30,05} = -4046$$

$$l_{40,33} = -3668 \quad \lambda_{40,33} = -3668$$

Til Sammenligning skal anføres, at THOMSEN ¹⁾ angiver Oplosningsvarmen af Klorkalium ved ca. 18° og samme Koncentration at være —4440 kal., medens man af mine Bestemmelser extrapolerer Værdien —4510 kal. ved denne Temperatur. E. v. STACKELBERG ²⁾ fandt ved 18° og den dobbelte Koncentration —4280 kal.

Ved Beregning af Oplosningsvarmens Temperaturkoefficient finder man:

$$\frac{dl}{dT} = \frac{771}{20,6} = 37,4,$$

og heraf kan atter bestemmes Oplosningens Varmefylde c_T , idet Varmefylden c af Klorkalium i fast Tilstand ifølge REGNAULT er 12,9. Man faar $c - c_T = 37,4$ og $c_T = -24,5$, medens THOMSEN ³⁾ anfører —35 ved samme Koncentration. Jeg maa hertil bemærke, at den sædvanlige kalorimetriske Methode til Bestemmelse af Oplosningers Varmefylde (s: Varmefylden af opløst Stof) giver meget unøjagtige Resultater, naar Oplosningerne er fortyndede, og at i det givne Tilfælde en Fejl paa 1⁰/₁₀₀ i Bestemmelsen medfører en Fejl paa ca. 10⁰/₁₀₀ i Resultatet: Varmefylden af det opløste Klorkalium. Ved den af mig benyttede Methode skal der ganske vist foretages 3 Bestemmelser, nemlig af to Varmetoner og en Temperaturdifferens, men Fejlene herved bliver ikke multiplicerede, og man maa derfor vente at kunne faa langt paalideligere Resultater efter denne Methode. Heller ikke har Fortyndingsgraden nogen Indflydelse paa Resultaternes Nøjagtighed, og Methoden maa derfor betragtes som den eneste brugelige ved meget fortyndede Oplosninger.

Vi vil dernæst gaa over til at beregne den differentiale Oplosningsaffinitet efter Formel (11) ved Hjælp af de her meddelte Værdier for Oplosningsvarmen og dens Afhængighed af Temperaturen. I Formel (11), som jo lyder:

$$A = A_1 \cdot \frac{T}{T_1} - U_1 \frac{T - T_1}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right],$$

indsætter vi $T_1 = 273$ (altsaa $t_1 = 0$), $U_1 = -5048$, $A_1 = 2598$ og endelig $c_2 - c_1 = -33,3$ (den sidste Værdi er beregnet af de paalideligste Bestemmelser ved 19°,71 og 25°,04). Herved faas:

$$A = 248,31 T - 14148 - 33,3 T \ln T.$$

Ved Hjælp af dette Udtryk er Værdierne under A' i efterfølgende Tabel beregnede. De er her sammenstillede med de direkte fundne (A), som ogsaa er anførte i Tabel 12.

Tabel 14.

t	A	A'
0	2598	(2598)
14,2	2944	2985
30,1	3291	3388
45,2	3615	3745
60,2	3929	4077
76,0	4239	4402
90,3	4475	4679

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen III, 197.

²⁾ Zeitschrift für physikal. Chemie 26, 544 (1898).

³⁾ Thermochemische Untersuchungen I, 48.

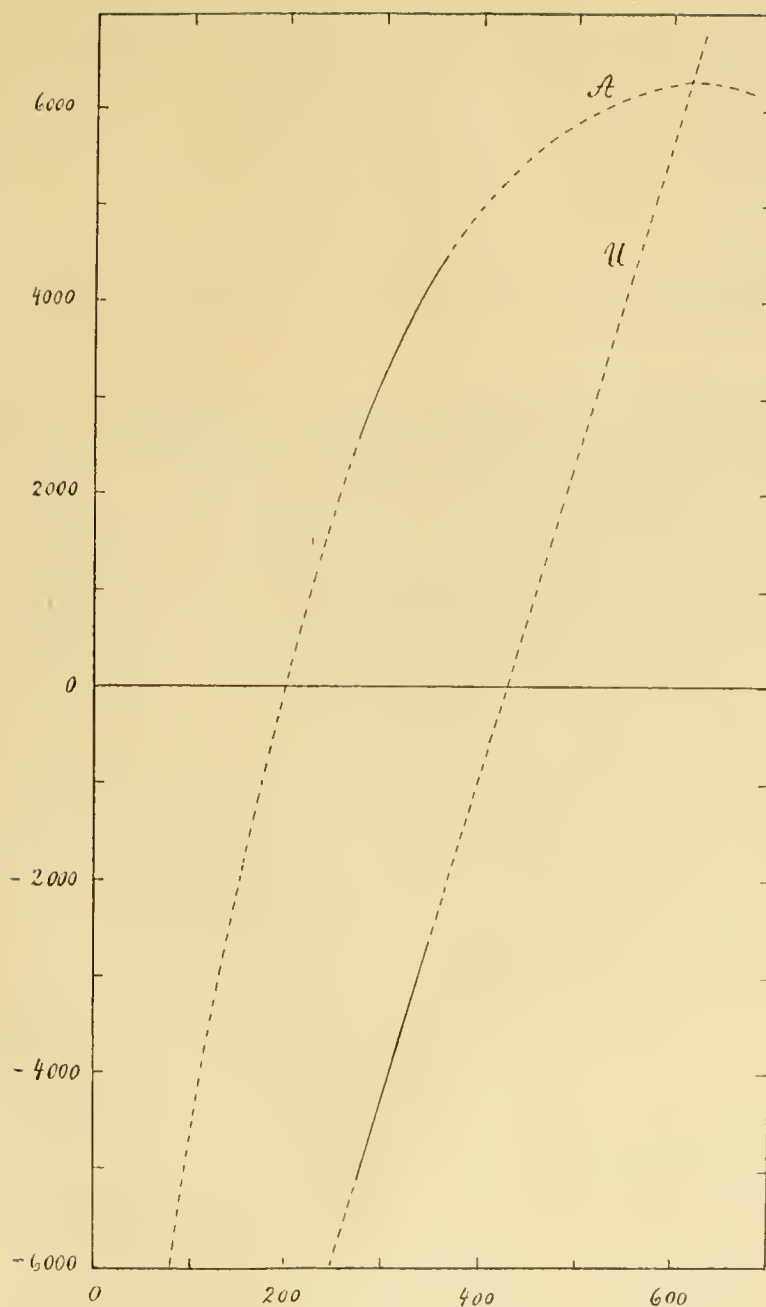


Fig. 10.

tionsmæssigt bestemte Fortsættelser (punkterede), der tydeliggør den maalte Kurves Overensstemmelse med den theoretiske.

Der viser sig her en med Temperaturen voxende Differens, som ved $90^{\circ},3$ beløber sig til $4\frac{1}{2}\%$. En saadan Afvigelse kan dog ikke kaldes særlig stor, naar man tager i Betragtning, under hvilke Forudsætninger disse Resultater er opnaaede. For det første har vi forudsat, at c_p var uafhængig af Temperaturen, hvad neppe er fuldkommen rigtigt. Og dernæst har vi betragtet det benyttede Element som „idealt i thermodynamisk Forstand“, medens en ringe Ændring i Overføringstallene for Klorkaliets Bestanddele meget vel kan være mulig. I Betragtning heraf maa derfor Overensstemmelsen anses for tilfredsstillende.

I Fig. 10 er Resultaterne grafisk fremstillede, idet de direkte bestemte Energiændrings- og Affinitetskurver er indtegnede (fuldt optrukne) tillige med Kurvernes extrapolations-

III. Smeltningprocesser og allotrope Omdannelser.

Bestemmelsen af Affinitetskurverne bliver særlig let for saadanne Processer, ved hvilke en enkelt Fase forandres, da man i saa Tilfælde lettest kan bestemme Nulpunktet for Affiniteten. Er den betragtede Proces f. Eks. Smeltningen af et homogent Stof, vil Smeltningsoffiniteten kunne beregnes udelukkende af Smeltepunktet og Kurven for Smeltevarmen, og ligesaa vil Affiniteten ved den allotrope Omdannelse kunne bestemmes af Omdannelsesvarmen og Omdannelsesstemperaturen ¹⁾. Vi benytte hertil den simplere Affinitetsligning (12). Vi faa da, idet vi overføre de S. 12 omtalte almindelige Resultater paa Smeltningprocesserne og de allotrope Omdannelser paa enkelte Punkter, ret overraskende Resultater, idet — som man let ser — Theorien kræver, at der i visse Tilfælde maa optræde to Smeltepunkter eller to Omdannelsesstemperaturer for samme Omdannelse. Vi vil strax komme til at gaa nærmere ind paa Muligheden heraf.

Hvad derimod den direkte Bestemmelse af Affiniteten ved disse Omdannelser angaar, viser der sig Vanskeligheder, idet man jo altid er nødsaget til at arbejde med et labilt System. Dog vil et saadant i thermodynamisk Forstand labilt System ofte vise en praktisk fuldkommen Stabilitet, idet en frivillig Omdannelse ikke kan finde Sted. Systemet befinder sig da indenfor det metastabile Omraade ²⁾, og en nøjagtig Affinitetsbestemmelse vil kunne foretages.

Men ogsaa med labile Systemer vil man kunne opnaa tilfredsstillende Resultater, som jeg har vist ved Oploselighedsbestemmelser med Svovlmodifikationerne, og det er at vente, at man ofte vil kunne bestemme navnlig Omdannelsesaffiniteten efter denne Methode. Ved Oploselighedsbestemmelser med den flydende Fase indtræder der paa Grund af gensidig Oploselighed Komplikationer, hvis Betydning varierer med det paagældende Stofs kemiske Beskaffenhed.

Gennemgaaende vil dog det Temperaturinterval under Smeltepunktet, i hvilket den flydende Fase har en relativ Stabilitet, være for ringe til, at det kan lykkes at realisere de karakteristiske Punkter paa Affinitetskurven eller at bestemme større Stykker af Smeltevarmekurven. Sædvanlig bestemmes denne af Smeltevarmen ved

¹⁾ Idet vi betragte Omdannelsen under Atmosfæretryk, bliver Affinitetens Nulpunkt ikke nøjagtig = Smelte- eller Omdannelsesstemperaturen. Men paa Grund af Trykkets ringe Indflydelse paa disse Ligeveægtsstemperaturer, vil den paagældende Differens blive ganske uvæsentlig.

²⁾ OSRWALD. Zeitschrift für physikalische Chemie 22, 302 (1897).

een Temperatur og Varmefyldedifferensen: $c_{kr.} - c_{fl.}$. Smeltevarmen (α : Varmefyldningen ved Smeltningen) vil sædvanlig voxe med synkende Temperatur, og der foreligger altsaa den Mulighed, at den kan blive Nul ved en positiv Temperatur, hvorefter man med Sikkerhed kan slutte til Tilstedeværelsen af to Smeltepunkter. Et saadant Nulpunkt for Smeltevarmen er ikke experimentelt paavist, men man kan af en Række Varmefyldbestemmelser slutte, at det maa forekomme¹⁾, og det samme gælder for nogle allotrope Omdannelser²⁾.

Fra et ganske andet Udgangspunkt er G. TAMMANN naaet til Theorien om to Smeltepunkter, og vi vil derfor nu betragte hans Arbejder³⁾ noget nærmere.

1. Tammanns Theori for Smeltekurverne.

En Betragtning af Smeltekurverne, α : de Kurver, som i et p. T- (Tryk, Temperatur-)koordinatsystem angiver de sammenhørende Værdier for Smeltestryk og Smeltetemperatur, lærer, at den ethvert Stof ejendommelige Funktion $\frac{dT}{dp}$: Smeltetemperaturens Forskydning med Trykket, ingenlunde er konstant men viser en tydelig Afhængighed af Temperaturen, og at Funktionen i Reglen med voxende Temperatur gaar fra større positive til mindre positive Værdier. Det experimentelle Grundlag for denne Sætning er hovedsagelig tilvejebragt af TAMMANN. De lidet talrige ældre Undersøgelser⁴⁾ over Trykkets Indflydelse paa Smeltetemperaturen er dels ikke udstrakte til saa høje Tryk, at en Krumning af Smeltekurven med Sikkerhed har kunnet paavises, og dels upaalidelige paa Grund af mangelfuld Methode. Den stærke Krumning af Smeltekurverne, som er funden ved enkelte Bestemmelser, og som fejlagtig er taget til Indtægt for Hypotesen om et kritisk Punkt: fast-flydende⁵⁾ er — som TAMMANN har vist — fremkommen ved Forsøgsfejl. Ved at gennemføre Bestemmelserne til 3000 Atm. Tryk og derved har TAMMANN først med Sikkerhed kunnet paavise og maale Krumningen af Smeltekurverne ved en Række af Stoffer, og det er herved dels direkte paavist, dels gjort i høj Grad sandsynligt, at der optræder Punkter paa Smeltekurverne, hvor $\frac{dT}{dp} = 0$, hvor vi altsaa har den maximale Smeltetemperatur.

Den videre Undersøgelse af Smeltekurverne samt af Beliggenheden af de saa-

¹⁾ Det Talmateriale, paa Grundlag af hvilket en saadan Beregning af T_c skal foretages, maa dog behandles med megen Varsomhed, da T_c er meget følsom overfor Variationer i Værdierne, og Varmefyldbestemmelserne ofte er ret unøjagtige. Exempelvis beregner man for Difenyllamin efter STILLMANN og SWAIN (Zeitschrift für physik. Chemie 29, 703, 1899) $T_c = -36$, medens BOGOJAWLENSKY'S Bestemmelser (Tammann: Kristallisieren und Schmelzen, 45) giver $T = +130$.

²⁾ Af Interesse er en Meddelelse af WALLERANT (Compt. rend. 137, 805), hvorefter Cæsiumnitrat i et vist Temperaturinterval krystalliserer hexagonalt, over og under dette derimod regulært.

³⁾ Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

⁴⁾ Særlig af Batelli, Visser, Amagat, Ferehe og Demerliae. Paalidelige Bestemmelser ved høje Tryk er udførte af Barus (Bulet. Geolog. Survey. Nr. 96, 1892).

⁵⁾ Demerliae Compt. rend. 122, 1117 (1896) og 124, 75 (1897).

kaldte neutrale Kurver, hvorved forstås de Kurver, hvis Punkter svarer til Tilstande, i hvilke Ændringen af Aggregattilstand foregaar uden Volumen- eller uden Entropiændring, fører nu gennem Betragtninger, som vi ikke her kan gaa nærmere ind paa, til Opstillingen af Theorien om den lukkede Smeltekurve. Ifølge denne Theori er den krystallinske Tilstandsforms Omraade (i p - T -Diagrammet) indesluttet af en lukket Kurve, Smeltekurven, og derved adskilt fra den flydende Tilstandsforms

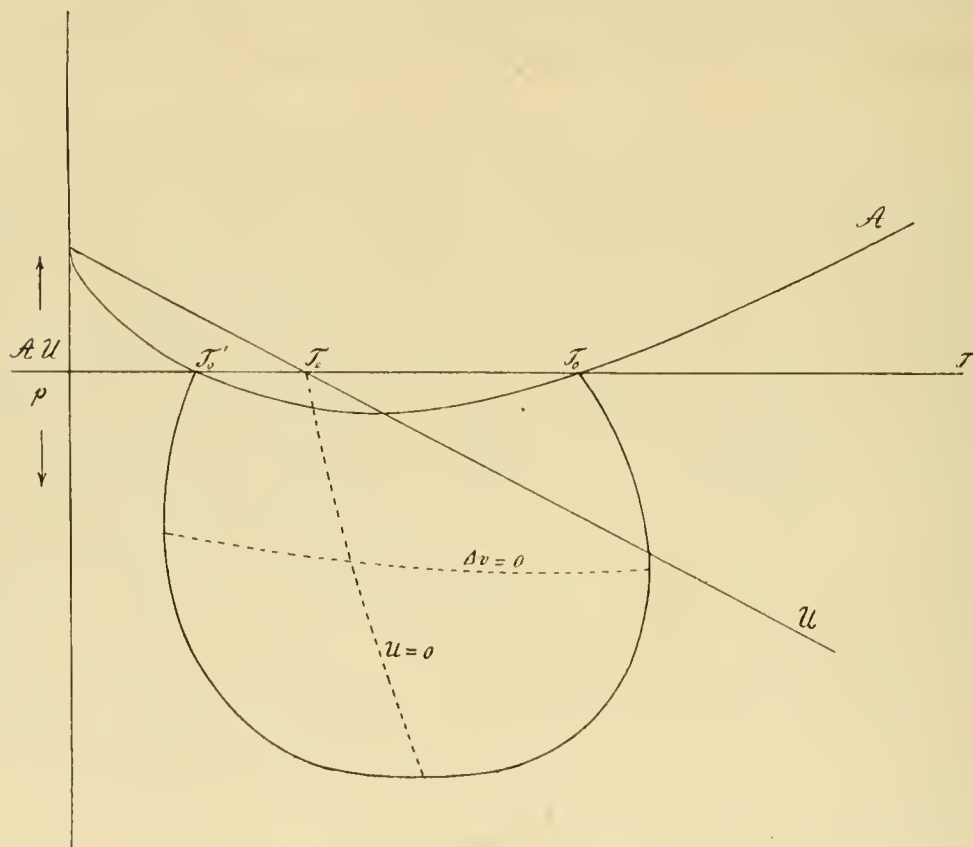


Fig. 11.

Omraade. Skæring med Temperatur- eller Trykaxe vil dog som Regel hindre Smeltekurvens fulde Udvikling ¹⁾, saa at det krystallinskes Omraade bliver begrænset af Smeltekurverne og de skærende Koordinataxer.

Skæres nu den fuldt udviklede Smeltekurve med Linien $p = p_1$, faas to Skæringspunkter. Disse to Skæringspunkter svarer jo til to Smeltepunkter ved Trykket p_1 . Er $p_1 =$ een Atmosf., faar vi altsaa to Smeltepunkter ved Atmosfæretryk. Da Skæringspunktet for de to neutrale Kurver indbyrdes nødvendigvis maa

¹⁾ Fremkommer Skæring med Temperaturaxen, kan dog Smeltekurven meget vel tænkes fortsat til Tilstande, hvor Ligevægtstrykket er negativt.

ligge indenfor den lukkede Smeltekurves Omraade, idet de skærer Smeltekurven dels i Tryk-maximet og -minimet, dels i Temperatur-maximet og -minimet, ses det, at den nødvendige Betingelse for, at saadanne to Smeltepunkter kan optræde, er den, at Temperaturaxen (som tænktes sammenfaldende med $p = 1$ Atm.) skæres saavel af Smeltekurven, som af den neutrale Kurve $R = 0$ (Smeltevarmen $= 0$). Den første Betingelse kan jo udtrykkes ved Nødvendigheden af et Smeltepunkt ved Atmosfæretryk. Afgørende bliver derfor kun den 2den Betingelse, at den neutrale Kurve $R = 0$ skærer Temperaturaxen. Men man ser, at dette Krav er identisk med det S. 12 opstillede, da den neutrale Kurve og Energiændringskurven ($f(U, T) = 0$) nødvendigvis maa skære Temperaturaxen i samme Punkt.

I Fig. 11 overser man let Forholdene. Her er indtegnet Affinitets- og Energiændringskurverne (A og U) ved Atmosfæretryk samt Smeltekurven og de neutrale Kurver. Temperaturen er Abscisse, A og U (i samme Eenhed) samt p (vilkaarlig Eenhed) Ordinal. Affinitetskurven og Smeltekurven paa den ene Side, Energiændringskurven og den neutrale Kurve $R = 0$ paa den anden Side skærer hinanden i Punkter af Temperaturaxen (T_o , T_o' og T_c).

I øvrigt forekommer Theorien om de to Smeltepunkter, som er opstillet uafhængig af TAMMANN'S Smeltekurvetheori, at være en væsentlig Støtte for denne. De to Smeltepunkter maa jo nemlig være Punkter af Smeltekurven, og denne maa derfor saa godt som altid have den paa Figuren angivne Form.

2. Opløselighedsbestemmelser.

Som nævnt vil Smeltningssaffiniteten saavel som Omdannelsesaffiniteten kunne bestemmes ved Opløselighedsmaalinger, naar Gaslovene kunne anvendes paa Stofferne i Oplosning; man benytter hertil Ligningen:

$$A = RT \ln \frac{s_1}{s_2},$$

hvor for Smeltningssprocessernes Vedkommende s_1 er Opløseligheden af den krystallinske, s_2 af den flydende Fase. Herved er forudsat, at begge Faserne i ren Tilstand er i Ligevægt med Oplosningen, men dette vil i Almindelighed ikke være Tilfældet, da som Regel de to flydende Faser vise gensidig Opløselighed. Er Opløseligheden kun ringe, vil man i visse Tilfælde kunne se bort herfra eller indføre en Korrektion, hvortil dog kræves Kendskab til Oplosningsmidlets Molekylstørrelse i den flydende Fase.

Da et krystalliseret Stof neppe kan existere ved en Temperatur, højere end Smeltepunktet, maa Opløselighedsbestemmelserne foretages ved en lavere Temperatur. Her er den flydende Fase labil og maa derfor have den største Opløselighed, hvad de faa Undersøgelser over dette Emne¹⁾ ogsaa have fastslaaet.

¹⁾ ALEXEJEV: Wied. Ann. 28, 305 (1886). ROTHMUND: Zeitschrift für physikal. Chemie 26, 483 (1898). H. GOLDSCHMIDT og H. C. COOPER: Ibidem. 26, 711 (1898).

Anvendelse af den ovenstaaende Formel fører til en Begrundelse af den til Tider overordentlig store Forskel i Oploselighed, som findes ved allotrope Former af samme Stof. Derved at Omdannelsesvarmen afhænger som logaritmisk Funktion af Oploselighedsforholdet og ligesaa Temperaturafstanden fra Omdannelses- (eller Smelte-)punktet (idet vi jo med Tilnærmelse kan udtrykke $A = U \cdot \frac{JT}{T}$), fremkommer dette Resultat med Nødvendighed, naar saavel Omdannelsesvarmen som Afstanden fra Omdannelsespunktet er stor. Saaledes vil $A = 4000$ kal., en ikke urimelig Værdi for den molekulære Affinitet, give $\frac{s_1}{s_2} = \text{ca. } 500$.

De Stoffer, som jeg benyttede til Oploselighedsbestemmelser, var Salol og Druesukker. Forsøg med en Del andre Stoffer (Betol, Æblesyre, Arsensyring o. a.) mislykkedes paa Grund af den flydende (amorfe) Fases Ubestandighed i Berøring med Oplosningsmiddel.

Salolpræparatet var rensed ved Omkrystallisation af vandig Methylalkohol. Stoffet fandtes meget letopløseligt i alle almindeligere Oplosningsmidler undtagen Vand, hvori det er næsten uopløseligt. Som Oplosningsmiddel benyttedes derfor en Blanding af Vand og Æthylalkohol, indeholdende 42,4 % Alkohol. I denne Blanding har Salol en passende Oploselighed.

OSTWALD har vist ¹⁾, at Salol hører til de Stoffer, hvis metastabile Omraade er stærkest udviklet. Jeg kan tilføje, at ogsaa i Berøring med Oplosningsmiddel er det flydende Salol selv ved 0° — altsaa over 40° under det rene Stofs Smeltepunkt — fuldkommen bestandigt. En Prøve har henligget i et tilsmeltet Rør i Berøring med Oplosningsmiddel i 15 Maaneder uden at forandres; her indtræder overhovedet ikke Krystallisation. Rystes derimod det smeltede Salol med Oplosningsmiddel i Reagensglas, lukkede med Kautschukprop og ved Stuetemperatur, vil der i de to af tre Tilfælde indtræde Krystallisation, selv om Apparatet er fuldstændig „steriliseret“ ved længere Tids Opvarmning til 45°. Oploselighedsbestemmelserne foretoges derfor kun i tilsmeltede Glas og naturligvis efter behørig Sterilisation.

Bestemmelserne udførtes ved at udtage 10 cc. af den mættede Oplosning — fremstillet ved 3—4 Timers Rotation i Termostat — og heri bestemme Salolmængden ved Aldampning af Oplosningsmidlet i Vakuum over Svovlsyre eller i Torrekasse ved 35°. Resultatet var følgende:

Tabel 15.

t	$s_{il.}$	$s_{kr.}$	$\frac{s_{il.}}{s_{kr.}}$
0°	0,0184	0,0061	3,02
9°,91	0,0262	0,0120	2,17
19°,95	0,0375	0,0232	1,62
29°,75	0,0526	0,0426	1,23
35°,00	0,0652	0,0590	1,10

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 22, 302 (1897).

s angiver Gram i 10 ccm. Den grafiske Fremstilling af Oploselighederne og Oploselighedsforholdet viser, at $s_{\text{fl.}}$ og $s_{\text{kr.}}$ blive identiske ved ca. 38° , som altsaa maa være Smeltepunktet for Salol i Berøring med det benyttede Oplosningsmiddel. En direkte Bestemmelse af denne Temperatur gav $37^\circ,6$, medens Smeltepunktet i Berøring med Vand var $41^\circ,2$ og i Berøring med Luft $42^\circ,1$. TAMMANN ¹⁾ angiver det sidste Smeltepunkt til $42^\circ,0$.

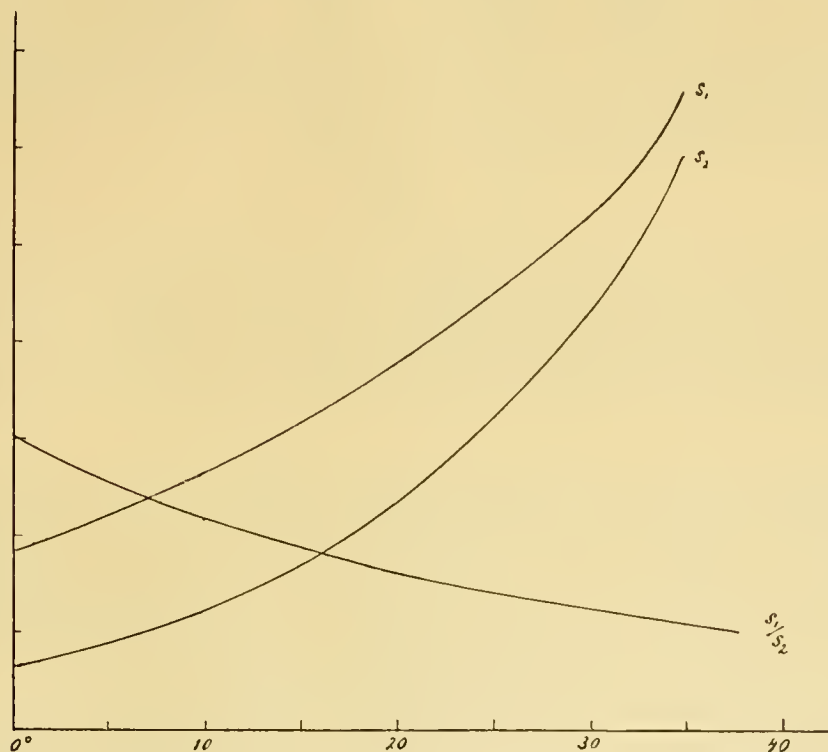


Fig. 12.

Iøvrigt viser Kurven for $\frac{s_{\text{fl.}}}{s_{\text{kr.}}}$ det ventede Forløb, idet Værdien for Forholdet tiltager stærkt med Afstanden fra Smeltepunktet, hvor den er 1. En Beregning af A vanskeliggøres imidlertid ved den Komplikation, som indtræder paa Grund af Oplosningsmidlets Oploselighed i det smeltede Salol, og som giver sig tilkende ved Smeltepunktsdepressionen. Og yderligere kompliceres Forholdene derved, at Oplosningsmidlet er en Blanding. En tilnærmet Beregning kan imidlertid udføres, naar man antager Parallelitet i de gensidige Oploseligheder og ligeledes Proportionalitet mellem Oplosningsmidlets Koncentration i det flydende Salol og Oploselighedsforholdets Temperaturforskydning. Man beregner da Krystallisationsaffiniteten A_{mol} , udtrykt i kal.:

¹⁾ Kryst. und Schm. 147.

Tabel 16.

t	T	$\frac{s_{fl.}}{s_{kr.}}$	A_{mol}
0,5	273,5	3,02	542
10,8	283,8	2,17	436
21,6	294,6	1,62	282
32,7	305,7	1,23	126
38,7	311,7	1,10	59
42,1	315,1	1,00	0

Indtegnes Værdierne for A og T i et A - T -koordinatsystem, faas en Kurve, hvis Konkavitet vender imod Temperaturaxen. Altsaa er

$$\frac{c_2 - c_1}{T} = \frac{d^2 A}{dT^2} < 0,$$

c_1 folgelig større end c_2 , hvad der stemmer med den almindelige Regel for Varmefylden af smeltede og krystalliserede Stoffer, og hvad der endvidere karakteriserer Smeltepunktet som et 1ste Ligevægtspunkt (svarende til T_0 , Fig. I).

Affinitetskurvens Retning gør det usandsynligt, at et 2det Smeltepunkt eksisterer for Salol.

Ved Bestemmelserne med krystallinsk og amorft ¹⁾ Druesukker benyttedes Isobutylalkohol som Oplosningsmiddel. Kun de færreste af de almindelige Oplosningsmidler formaar at opløse maalelige Mængder af krystallinsk Druesukker. Til disse hører foruden Vand de lavere Alkoholer. Med Vand og Methylalkohol blandes amorft Druesukker i alle Forhold (ved ca. 30°). I Æthylalkohol er Oploseligheden ringere, men for stor til at dette Oplosningsmiddel kunde benyttes. I Amylalkohol er Druesukker noget tungere oploseligt end i Isobutylalkohol.

Da Smeltepunktet for Druesukker ligger ved 146° ²⁾, maa man vente at finde Oploselighedsforholdet ved almindelig Temperatur betydelig større end ved Salol, hvad Forsøgene viser er berettiget. Der var her ikke saaledes som ved Salol Tale om at bestemme Oploseligheden af det amorf indendfor det metastabile Omraade, da fuldkommen steriliseret amorft Druesukker i alle Tilfælde i Berøring med Oplosningsmiddel krystalliserer i Løbet af 24—48 Timer. Krystallisationshastigheden er imidlertid meget ringe, saa at der til en fuldkommen Omdannelse af et 1—2 mm. tykt Lag medgaar Uger. Oploselighedsbestemmelserne vanskeliggøres ved en ringe Oplosningshastighed, saa at Forsøgene ikke sjældent blev resultatløse paa Grund af indtrædende Krystallisation. Der fandtes da paa et vist Tidspunkt Maximum af Oploselighed. Iøvrigt indtraadte ved et Forsøgs normale Forløb efter 10—20 Timers Rotation Konstans i Resultaterne af Koncentrationsbestemmelserne, og Oplosningen ansaas da for at være mættet.

¹⁾ Smeltet Druesukker er fast under 70°.

²⁾ SCHMIDT: Lieb. Ann. 119, 94.

Ved Siden af den almindelige Methode anvendtes tillige et af ALEXEJEV¹⁾ og ROTHMUND¹⁾ tidligere benyttet Princip ved Undersøgelser af den gensidige Op-løselighed af Vædsker. En afvejet Mængde Druesukker opløstes i en ligeledes kendt Mængde Isobutylalkohol i Varmen. Dernæst afkøledes, og den Temperatur, ved hvilken Vædsken begyndte at blive uklar — idet der udskiltes amorph Druesukker — noteredes. Ligesaa iagttoges den Temperatur, ved hvilken Uklarheden atter forsvandt ved Op-varmning. Middeltallet af disse to Temperaturallæsninger, som i Reglen ikke differerede med mere end $1/2^\circ$, giver den Temperatur, ved hvilken Oplosningen er mættet med amorph Druesukker. Den Omstændighed, at den flydende Fases Frem-

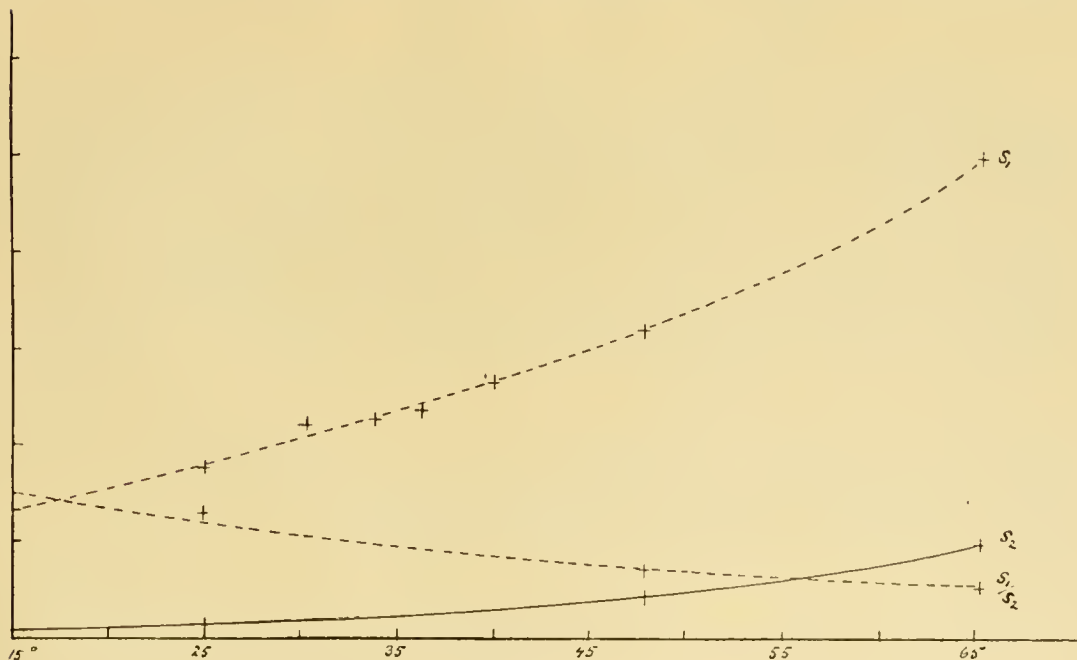


Fig. 13.

komst og Forsvinden optræder ved meget nærliggende Temperaturer, viser, at her ingen Overmætningsfænomener finder Sted²⁾, hvad ogsaa ROTHMUND¹⁾ har iagttaget.

De efter sidstnævnte Methode udførte Bestemmelser er i efterfølgende Tabel mærkede med en Stjerne. Tallene i Tabellen angiver Stofmængden i 5ccm. Oplosning.

¹⁾ I. c. Se fremdeles: Fächbaner, Zeitschrift für physikal. Chemie 48, 566 (1904).

²⁾ Det samme kunde i Hovedsagen konstateres ved Udfældning af en Del organiske Stoffer af alkoholisk Oplosning med Vand. De Stoffer, som undersøgte, var: Betol, Salol, Azobenzol, Azoxybenzol, Diklorbenzol, Benzolhexachlorid, Jodoform, Fenolphitalein, m-Dinitrobenzol, α -Naftylamin, β -Naftylamin, Difenyamin, Thymol. Tilsættes Vand draabevis fra en Byrette, ses Bundfaldet sædvanlig fremkomme ved en enkelt Draabe og atter opløses ved Tilsætning af en Draabe Alkohol, naar den samlede Vædske-mængde er ca. 20 ccm., men Bestemmelsen var dog ikke altid saa skarp. Var den tilsatte Vandmængde saa stor, at Oplosningen var mættet med det amorphe, udskiltes det tungere opløselige krystallinske efter nogen Tids Henstand.

Tabel 17.

t	s_n	$s_{kr.}$	$\frac{s_n}{s_{kr.}}$
15°,0	0,0133	0,0009	15
24°,9	*0,0177	—	—
25°,2	0,0176	0,0013	13
30°,2	*0,0221	—	—
33°,8	*0,0227	—	—
36°,5	*0,0235	—	—
40°,0	*0,0264	—	—
47°,8	0,0319	0,0044	7,2
65°,5	0,0500	0,0098	5,1

Værdierne for s_n er mere usikre end ved Salolbestemmelserne, hvad der ses af Kurven (Fig. 13). Da endvidere Opløsningsmidlet har en ringe men ikke nøjere bekendt Oploselighed i det amorf Druesukker, kan der neppe drages sikre Slutninger af de fundne Tal. Kun skal det nævnes, at Opløselighedsforholdet i Overensstemmelse med Theorien, og som det ses af Kurverne og Tabellen, nærmer sig 1, idet Temperaturen nærmer sig Smeltepunktet, medens Opløselighedsdifferensen i det undersøgte Interval stadig vokser. Samt at vi her paa Grund af Forsøgstemperaturens store Afstand fra Smeltepunktet har meget store Værdier for Opløselighedsforholdet.

Gennemfører vi Beregningen af $A_{mol.}$, idet vi ser bort fra Opløsningsmidlets Oploselighed i det amorf Druesukker, faas en Kurve, der ligesom Kurven for Salol vender Konkaviteten mod Temperaturaxen, og vi slutter heraf, at $c_n > c_{kr.}$, samt at Smeltepunktet ved 146° er et øvre Ligevægtpunkt.

Sammenstilling af Resultaterne.

1. Der udledes en almenyldig Relation imellem Affinitet og Varmetoning.
2. Sammenhængen imellem integral og differential Oplosning beregnedes.
3. Der beskrevs en kalorimetrisk Kompensationsmethode, som benyttedes til Bestemmelsen af Klorkaliums Oplosningvarme i Afhængighed af Temperaturen.
4. Ved Hjælp af elektromotoriske Maalinger bestemtes Oplosningsaffiniteten for Klorbly og Klorkalium i Afhængighed af Temperaturen. I Overensstemmelse med de saaledes fundne Værdier kunde Affiniteten beregnes ud fra de theoretiske Forudsætninger ved Hjælp af de kalorimetriske Data.
5. Overensstemmelsen imellem Affinitetstheorien og visse Punkter af TAMMANN's Theori for Smeltekurverne paavistes.
6. Til Beregning af Smeltningsaffiniteten bestemtes Oploselighedsforholdet for Salol og Druesukker i krystallinsk og flydende Tilstand.

Til Bestyreren af Universitetets kemiske Laboratorium, Hr. Professor Dr. phil. EMIL PETERSEN, retter jeg ved dette Arbejdes Afslutning min Tak for den Interesse, hvormed han har fulgt mit Arbejde og den Velvilje, hvormed han har stillet de fornødne Apparater til min Raadighed.

Ligeledes bringer jeg CARLSBERGFONDETS Direktion min Tak for virksom Understøttelse til Arbejdets Fremme.

København, November 1905.

MBL WHOI Library - Serials



5 WHSE 00013

A1950

